

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**PRIMJENA POLI(ETILEN-TEREFTALATA) ZA PAKIRANJE
NAPITAKA OSJETLJIVIH NA KISIK**

Diplomski rad

Mentor:

Prof. dr. sc. Mladen ŠERCER

Pero Perić

Zagreb, 2008.

ZAHVALA

Rad je izrađen pod stručnim vodstvom prof. dr. sc. Mladena ŠERCERA, kojemu se ovom prilikom zahvaljujem.

Zahvaljujem se i svim djelatnicima na Katedri za preradbu polimera na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Posebno se zahvaljujem mr. sc. Maji RUJNIĆ-SOKELE na uloženom trudu kako za vrijeme pisanja literaturnog dijela, tako i pri pronalaženju tvrtke za obavljanje praktičnog dijela diplomskog zadatka.

Također se zahvaljujem djelatnicima tvrtke *BBS d.o.o.* na susretljivosti, a posebno dipl. ing. Tatjani SVRTAN-BAKIĆ na pomoći prilikom laboratorijskih ispitivanja.

Na kraju, velika zahvala mojoj obitelji na moralnoj i financijskoj podršci, curi na razumjevanju i strpljenju, te prijateljima s faksa na pomoći tijekom studija.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	0
POPIS TABLICA	4
SAŽETAK.....	5
1. UVOD.....	6
2. POVIJESNI RAZVOJ POLIMERA.....	7
2.1. Povijesni razvoj polimera u Hrvatskoj	9
2.2. Povijesni razvoj plastične ambalaže	9
2.3. Zahtjevi na plastične ambalažne materijale	10
3. POLI(ETILEN-TEREFTALAT) (PET).....	13
3.1. Polimerizacija.....	13
3.2. Struktura i svojstva	15
3.3. Tipovi PET-a i primjena.....	15
3.4. Postupci preradbe.....	16
3.5. Postupak izrade PET spremnika za piće	19
3.5.1. Injekcijsko prešanje PET predoblika	20
3.5.2. Razvlačno puhanje PET spremnika za piće	23
3.5.3. Relaksacija materijala gotovog spremnika	27
4. POVIJEST I UPORABA PET-a	28
4.1. Razvoj PET-a u Europi	30
4.2. Razvoj PET-a i polimera općenito u Hrvatskoj.....	34
4.2. Područja primjene PET-a.....	36

4.3. PET boce za pivo	40
4.3.1. Uvod	40
4.3.2. Povijest pakiranja piva u PET boce	40
4.3.3. Postupci povećanja barijernosti PET boca	43
4.3.4. Budućnost PET-a u industriji piva	55
5. RECIKLIRANJE OTPADNIH PET BOCA.....	57
5.1. Nova postignuća u pogledu oporabe PET boca.....	58
5.1.1. Recikliranje otpadnog PET-a postupkom <i>od boce do boce</i>	58
5.1.2. SSP postupak.....	60
6. PRAKTIČNI DIO DIPLOMSKOG ZADATKA.....	67
6.1. Uvod	67
6.2. Opis tvrtke BBS d.o.o.....	68
6.3. Laboratorijsko ispitivanje kvalitete mljevine	75
6.4. Ispitivanje debljine stijenke i koncentričnosti predoblika	80
6.5. Laboratorijsko ispitivanje predoblika	81
6.6. Ispitivanje PET boca za pakiranje piva na našem tržištu	83
7. ZAKLJUČAK	87
8. LITERATURA.....	88

POPIS SLIKA

Slika 3.1. Strukturna formula PET-a.....	14
Slika 3.2. Proizvodne faze izrade PET boce	20
Slika 3.3. Prikaz ubrizgavalice za izradu PET predoblika (SANTEC SPI – 200)	22
Slika 3.4. Prikaz automatske razvlačne puhalice za PET boce (Aoktac 3000).....	23
Slika 3.5. Prikaz kalupa za razvlačno puhanje PET boce	24
Slika 3.6. Trodimenzionalni prikaz faza oblikovanja razvlačnog puhanja PET boce	25
Slika 3.7. Prikaz linije za recikliranje PET boca postupkom <i>od boce do boce</i>	60
Slika 4.1. Neki oblici PET boca za pakiranje alkoholnih pića	29
Slika 4. 2 Kretanje potrošnje PET-a u pojedinim europskim zemljama i regijama u razdoblju od 2005. do 2007.	31
Slika 4.3. Kretanje proizvodnje i potrošnje PET-a, te kapaciteta za njegovu proizvodnju u Europi u razdoblju 2001. do 2007.	32
Slika 4.4. Zaposleni u plastičarskoj i gumarskoj industriji Hrvatske 1997. – 2004.....	34
Slika 4.5. Proizvodnja polimernih materijala u Hrvatskoj u razdoblju 1990. - 2004	35
Slika 4.6. Usporedba kretanja svjetske proizvodnje čelika i plastike u razdoblju 1950. - 2005.	37
Slika 4.7. Područje primjene PET-a za ambalažu u Europi.....	38
Slika 4.8. Boca za pasterizirano mlijeko.....	38
Slika 4.9. Cilindrična PET boca za vruća punjenja voćnih sokova	39
Slika 4.10. Shematski prikaz izrade PET spremnika povećane nepropusnosti različitim postupcima.....	44
Slika 4.11. Debljina barijernog sloja u ovisnosti o volumenu boce	45

Slika 4.12. Prikaz cijene izrade barijernog sloja u ovisnosti o vrsti oslojavanja i količini boca koje se oslojavaju.....	45
Slika 4.13. Aktivni barijerni sloj.....	47
Slika 4.14. Prikaz prodora kisika kroz višeslojnu PET/poliamid-MXD6 bocu u odnosu na jednoslojnu PET bocu	47
Slika 4.15. Prikaz zadržavanja CO ₂ (%) PET/poliamid-MXD6 višeslojne boce u odnosu na čisti PET	48
Slika 4.16. Prikaz izrade višeslojnog PET predoblika	49
Slika 4.17. Odnos između indeksa neprozirnosti i vremena sušenja izratka	50
Slika 4.18. PET boca poznatog belgijskog proizvođača piva	52
Slika 4.19. PET spremnik za pivo (5 L) sa priključnom aparaturom za doziranje	56
Slika 5.1. Mogućnosti uporabe PET ambalaže	58
Slika 5.2 Postupak recikliranja <i>od boce do boce</i>	59
Slika 5.3. Skladišteni reciklat PET-a	61
Slika 5.4. Shematski prikaz SSP postupka	63
Slika 5.5. Prikaz postavljanja SSP reaktora u SSP postrojenje.....	64
Slika 5.6 .Tvornica za recikliranje PET-a.....	65
Slika 5.7. Prikaz broja instaliranih SSP pogona u razdoblju od 1992. do 2004.	65
Slika 5.8. Prikaz životnog vijeka jedne PET boce za pivo	66
Slika 5.9. Prikaz po boji razvrstane PET mljevine	66
Slika 6.1. Tvornica za uporabu PET ambalaže tvrtke BBS d.o.o.	68
Slika 6.2. Prihvat i razvrstavanje plastične ambalaže	69
Slika 6.3. Prikaz postupka razvrstavanja plastične ambalaže	70
Slika 6.4. Postrojenje talijanske tvrtke Sorema	70

Slika 6.5. Linija za regranuliranje	71
Slika 6.6. Postrojenje za izradu predoblika	72
Slika 6.7. Puhalica SF 2/1 talijanske tvrtke SIPA	73
Slika 6.8. Laboratorij tvrtke BBS d.o.o.....	74
Slika 6.9. Rabljene PET boce odvojeno sakupljene	75
Slika 6.10. Jako onečišćene i degradirane PET boce	76
Slika 6.11. Predoblik smeđe boje i mase od 52 g	80
Slika 6.12. Prikaz PET boca s različitim postotkom reciklata u mješavini	83
Slika 6.13. Neke vrste PET ambalaže za pivo na našem tržištu	86
Slika 6.14. Višeslojna PET boca PAN piva	86

POPIS TABLICA

Tablica 3.1. Utjecaj debljine stijenke na vrijeme ciklusa injekcijskog prešanja predoblika	22
Tablica 3.2. Ovisnost kristalnosti i gustoće PET-a	26
Tablica 4.1. Propusnost različitih barijernih materijala PET boca.....	55
Tablica 6.1. Kvaliteta mljevine od PET boca sakupljenih u odvojenom sustavu	77
Tablica 6.2. Kvaliteta mljevine od PET boca sakupljenih s komunalnim otpadom nakon	78
Tablica 6.3. Kvaliteta mljevine od PET boca sakupljenih s komunalnim otpadom nakon	79
Tablica 6.4. Granične vrijednosti svojstava za razvrstavanje PET regenerata u klase kvalitete	80
Tablica 6.5. Prikaz izmjerenih dimenzija predoblika.....	81
Tablica 6.6. Izvještaj o laboratorijskom ispitivanju predoblika	82
Tablica 6.7. Sastav pivskih boca.....	84
Tablica 6.8. Usporedbe nekih PET boca za pivo	85

SAŽETAK

U ovom diplomskom radu dan je kratki povijesni pregled PET-a, a opisano je najnovije stanje i trendovi na području primjene i izradbe PET ambalaže. Posebna pozornost je usmjerena na mogućnost pakiranja pića osjetljivih na kisik i gubitak CO₂. Glavna tema diplomskog rada je postupak izrade barijernih PET boca za pakiranje piva. Posebana pažnja usmjerena je na postupke poboljšanja barijernosti PET spremnika i mogućnosti njihova recikliranja.

1. UVOD

Osnovna zadaća ambalaže je zaštita njenog sadržaja, omogućavanje transporta proizvoda, te informiranje potrošača o proizvodu. Danas je vrlo važan i ekološki aspekt tako da ambalaža treba biti što je moguće manje štetna za okoliš. Isto tako je važna mogućnost oporabe, te jednostavnost i sigurnost pri odlaganju.

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je plastični materijal koji objedinjuje sve te zahtjeve te je danas među najrasprostranjenijim plastičnim materijalima u industriji ambalaže. Ambalaža od PET-a najčešće se upotrebljava za pakiranje raznovrsnih napitaka kao što su voda, sve vrste gaziranih i negaziranih pića, ulje, ocat, te u zadnje vrijeme pivo i vino.

PET boce izrađuju se postupkom injekcijskog razvlačnog puhanja tako da se predoblici napravljeni injekcijskim prešanjem biaksijalno razvlače u kalupu za puhanje pri čemu parametri puhanja utječu na mehanička svojstva, svojstva barijernosti i prozirnost boce.

2. POVIJESNI RAZVOJ POLIMERA [1]

Polimeri su tvari i materijali kojih je osnovni sastav makromolekula pa se nazivaju i makromolekulnim spojevima. Od organskih spojeva u prirodi to su, prirodni kaučuk i prirodne smole, celuloza, lignin, polisaharidi, škrob, bjelančevine i nukleinske kiseline. To su tvari koje su glavina suhe tvari biljnog i životinjskog svijeta. Stoga je povijesni razvoj na tom području vrlo dug. Znatno dulji nego što to proizlazi iz činjenice da je do stvarnog širenja tih materijala došlo tek u 20. stoljeću.

Teško je potpuno rekonstruirati povijesni razvoj polimera i proizvodnje polimernih tvorevina. Primjerice *D. Hosler* je tek 1999.g. otkrila postupak proizvodnje gumenih lopti u srednjoj americi koji su Maje poznavale oko 1600.g. prije nove ere.

Vrlo važna osoba u povijesti polimerstva, pogotovo na području preradbe kaučukovih smjesa, je Charles Goodyear. Ovo ime je i danas poznato velikom broju svjetske populacije pošto jedno od najvećih poduzeća za proizvodnju automobilskih pneumatika nosi ime dotičnog gospodina. To je dakako poznati proizvođač guma *Goodyear*. Charles Goodyear je 1937. patentirao proizvodni proces kojim je omogućena lakša preradljivost kaučuka. Međutim puno poznatiji je postao 1943. nakon što je otkrio da kada se kaučuku dodaje sumpor, te se zagrije, on zadržava svoju elastičnost i nakon ohlađivanja. Ovaj proces poznat je pod imenom *vulkanizacija*, te se njime postiže nepropusnost kaučuka na vodu. Ova spoznaja otvorila je vrata ogromnog tržišta za proizvode izrađene iz kaučuka, te su ti proizvodi postali nezamjenjivi u mnogim djelatnostima.[2]

Prvi umjetno načinjen polimer od strane čovjeka patentirao je Alexander Parkes 1862. na sajmu *Great International Exhibition* u Londonu. Taj materijal, nazvan *Parkesine*, bio je

organski materijal dobiven od celuloze. Imao je svojstvo taljenja pri višim temperaturama, kao i ponovnog skrućivanja njegovim ohlađivanjem. [2]

Nakon toga 1968. John Wesley Hyatt načinio je celuloid kao zamjenu drvenim kuglama za biljar. Celuloid je material načinjen od celuloze i alkoholnog kamfora koji je imao izrazito dobra svojstva preradljivosti u rastaljenom stanju, te odgovarajuću čvrstoću nakon ohlađivanja. Osim upotrebe za bilijske kugle celuloid je postao još poznatiji kao fleksibilna fotografska vrpca za fotografije i slike u pokretu. [2]

Prvim sintetskim polimerom smatra se fenol-formaldehid, poznatijim pod imenom bakelit, po imenu svog pronalazača *L. Baekelanda* (1907). Međutim povijest polimera je znatno dulja i moguća je njezina podjela na doba prapolimera i doba polimera kao makromolekulnih spojeva.

Doba prapolimera naziva se i doba polimera kao umjetničkih materijala. To je doba kada su se tražili materijali koji su se mogli lagano oblikovati i postići svojstva nepoznata u prirodi, a rabili su se za pravljenje umjetničkih djela. U 19. stoljeću mijenja se socijalna struktura pučanstva. Traže se jeftiniji materijali dostupni sve mnogobrojnijem, ali relativno siromašnijem stanovništvu. To je u osnovi doba polimera kao imitirajućih, oponašajućih materijala ili surogata.

Potkraj 19. i početkom 20. stoljeća počinje razdoblje sintetskih polimera. Godine 1920. *H. Staudinger* objavljuje rad pod nazivom „O polimerizaciji“. Time počinje razdoblje polimerske kemije. U dvadesetim i tridesetim godinama 20. stoljeća počinje industrijska proizvodnja danas najproširenijih polimera: polietilena, poli(vinil-klorida) i polistirena. Posljednji masovni sintetizirani polimer razvijen je 1956. g. Bio je to polipropilen.

2.1. Povijesni razvoj polimera u Hrvatskoj [1]

U Hrvatskoj se počelo 20-ih godina prošlog stoljeća sa preradbom smjesa na osnovi prirodnog kaučuka u ELKI (kabelska industrija) i plastike u današnjem *Preplamu*.

Godine 1931. Alatničar J. Čatić izradi je prve kalupe za izravno prešanje duromera za potrebe pogona koji je danas u sklopu tvornice *Elektro-kontakt* u Zagrebu.

Proizvodnja strojeva i opreme za proizvodnju polimernih tvorevina počela je u našoj zemlji već 30-tih godina. *Tvornica strojeva Belišće* bila je niz godina proizvođač ubrizgavalica za injekcijsko prešanje. Proizvodnju strojeva za preradbu plastomera započela je 1956., a osamdesetih godina i za preradbu duromera, kaučukovih smjesa i dijela dopunske opreme. Prve linije za ekstrudiranje proizvedene su 1982. u *Brodosplitu*, ali se više ne proizvode. Danas se u Hrvatskoj proizvode praktički samo kalupi za preradu polimera.

2.2. Povijesni razvoj plastične ambalaže

Čovjek je davno prepoznao prednosti ambalaže. Potreba čuvanja prvenstveno hrane i tekućina, a kasnije i drugih proizvoda javlja se na samom početku ljudske kulture. Tako su se u početku ljudi služili prirodnim materijalima kao što su životinjske kože i mjehuri koji su se rabili kao vrećice, a lišće i kore drveta kao omoti. Prva ambalaža koju je načinio čovjek vjerojatno je bio lonac od gline u kojem su se skladištile razne namirnice. [3]

Uporaba plastičnih materijala u ambalaži vezana je uz II. svjetski rat. Tako se polietilen proizvodio u velikim količinama tijekom rata, a postao je komercijalno dostupan neposredno

nakon njegova završetka. To znači da je plastika relativno nov materijal u ambalažnoj industriji ali se i u tako kratkom vremenu nametnula kao glavni ambalažni materijal. Postoji puno objektivnih razloga zbog čega je to tako. Plastika je vrlo pogodan materijal za izradbu ambalaže jer je savitljiva, lagana, trajna, higijenska, ekološki prihvatljiva i izuzetno povoljne cijene. Uporabom plastike štede se vrijedne prirodne sirovine, a po isteku uporabnog vijeka stvara se manja količina otpada dok se raznim načinima oporabe plastika može vratiti u prirodne kružne tokove. [3,4]

Rast plastične ambalaže naglo se ubrzao 70-ih godina prošlog stoljeća, uglavnom zbog glavne prednosti plastike - niske gustoće koja pridonosi uštedi energije za transport ambalaže i zapakiranih proizvoda. Također, plastična ambalaža je i tanja u odnosu na upotrebu drugih materijala pa je osim manje mase prednost i manji volumen koji zauzima tijekom transporta i skladištenja gotovih zapakiranih proizvoda. Vrlo važno svojstvo je i relativno nisko talište plastičnih materijala u usporedbi sa staklom i metalom, što omogućuje manju potrošnju energije za proizvodnju i preradbu materijala i ambalaže, pa tako i za njezinu oporabu. [4]

2.3. Zahtjevi na plastične ambalažne materijale [5]

Ovisno o vrsti ambalaže i njezinoj namjeni, zahtjevi kojima materijal ambalaže mora udovoljiti mogu se jako razlikovati. Tako savitljiva ambalaža (vrećice, tube, folije, itd.) ima potpuno različita svojstva od krute ambalaže koja mora biti otporna na udarce, te vrlo žilava (plastenke, spremnici, zdjele, i sl.).

Zahtjevi na plastičnu ambalažu mogu se razvrstati u nekoliko skupina:

- mehanički zahtjevi

- toplinski zahtjevi
- optički zahtjevi
- kemijski zahtjevi
- ostali važni zahtjevi.

Važni mehanički zahtjevi su:

- čvrstoća pri slaganju i pritiska čvrstoća (boce, bačve, kutije, palete, i sl.)
- krutost (modul elastičnosti) je važna za ambalažu koja se pri opterećenju ne smije deformirati ili savijati
- savojna žilavost i savojna žilavost sa zarezom – osobito važno prilikom izlaganja ambalaže niskim temperaturama.

Važni toplinski zahtjevi:

- svojstvo toplinske izolacije, kako bi se zaštitili osjetljivi proizvodi od djelovanja topline (mesni i mliječni proizvodi), te zaštita kapljevina s niskim vrelištem prilikom transporta
- toplinska postojanost oblika (ambalaža za mikrovalne pećnice, folije za pečenje i slično).

Važni optički zahtjevi:

- prozirnost ambalaže koja omogućava kupcu da optički ocijeni proizvod
- kvaliteta površine (estetika ambalaže) je vrlo važna kao prvi dojam kupcu i često zna biti prevaga u odabiru proizvoda.

Važni kemijski zahtjevi:

- postojanost na kapljevine različitih svojstava, otopine soli, organska otapala, goriva, ulja, masti i slično
- permeativnost (propusnost) plinova, para, mora biti minimalna kako bi se sačuvala prvobitna kvaliteta proizvoda
- svojstva površine ambalaže, koja omogućuju nanošenje različitih vrsti tiska potrebnih za reklamu proizvoda.

Ostali važni zahtjevi na plastičnu ambalažu:

- mogućnost razgradnje ambalaže sve više se zahtijeva kako bi se rasteretila odlagališta otpada. Tako se razlikuju: biološki razgradivi, svjetlosno razgradivi i u vodi topivi polimeri
- mogućnost toplog oblikovanja
- mogućnost zavarivanja i vrućeg spajanja pri što nižim temperaturama od temperature razgradnje.

3. POLI(ETILEN-TEREFTALAT) (PET)

Poli(etilen-tereftalat) (PET) spada u skupinu zasićenih poliestera, polimernih materijala koji u temeljnim makromolekulnim segmentima sadrže esterske skupine $-\text{CO}\cdot\text{O}-$. Osim PET-a najvažniji zasićeni poliesteri su poli(butilen-tereftalat) i polikarbonati. [6]

To je materijal koji je nelomljiv, otporan na mehanička oštećenja, izuzetno lagan, što ga čini vrlo pogodnim materijalom za dizajniranje. [7]

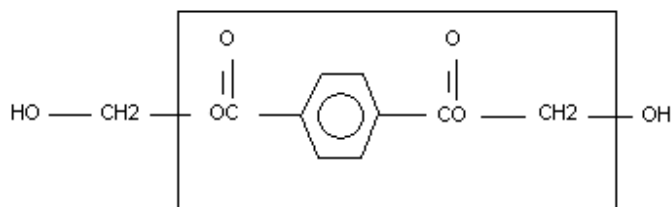
3.1. Polimerizacija

PET je kondenzacijski polimer, što znači da proces polimerizacije uključuje uklanjanje vode. Dobiva se reakcijom stupnjeviti polimerizacija tereftalne kiseline i etilen-glikola. Ovaj proces polimerizacije provodi se u dva stupnja. U prvom stupnju reagira dimetil-tereftalat ili vrlo čista tereftalna kiselina sa suviškom etilen-glikola reakcijom transesterifikacije, odnosno esterifikacije i nastajanjem bis(2-hidroksietil)tereftalata. [7]

Drugi stupanj u oba slučaja je stupnjevita polikondenzacija estera uz izdvajanje etilen-glikola. Tijekom procesa poliesterifikacije dolazi i do nekih sporednih reakcija:

- nastajanje glikolnih etera, a zbog visokih temperatura reakcije dolazi i do
- toplinske razgradnje nastalog polimera, ali i prisutnog etilen-glikola.

Na Sliku 3.1 prikazana je strukturna formula PET-a



Slika 3.1. Strukturna formula PET-a [8]

Transesterifikacija smjese dimetil-tereftalata i etilen-glikola provodi se pri 180 - 200 °C i uz katalizatore kao što su cinkov ili magnezijev acetat, titan alkali ili alkoksidi, i istodobnu destilaciju nastalog metanola. Proces polikondenzacije također se provodi u masi, pri temperaturi između tališta (265 °C) i temperature razgradnje (290 °C) poliestera, uz intenzivno miješanje, pri sniženom tlaku i uz stalno odvajanje destilacijom nastalog etilen-glikola. Upravo o djelotvornosti tog odvajanja etilen-glikola ovisi i molekulna masa nastalog polimera. [6]

Radi sprečavanja djelomične razgradnje poliestera dodaju se stabilizatori, najčešće fosforna kiselina ili njezini esteri. Nakon završetka procesa polikondenzacije, koji traje 4 do 6 sati, polimerna taljevina se ekstrudira, naglo hladi i prerađuje u granule. [6]

Kopolimeri se proizvode zamjenom nekih etilen glikola s nekim drugim glikolom, npr. cikloheksandimetanolom ili zamjenom tereftalne kiseline nekom drugom kiselinom, npr. izoftalnom kiselinom. Modificirani PET osobito je pogodan za brze cikluse ili za izradbu otpresaka, predoblika ili boca debljih stijenki. [9]

3.2. Struktura i svojstva

PET može biti u potpunosti amorfan do oko 60 % kristalasti polimer, a lanci mogu biti ili izotropno (slučajno) raspoređeni ili visoko orijentirani duž jedne (aksijalno) ili dvije (biaksijalno) osi. Stupanj kristalizacije i orijentaciju određuju parametri preradbe. [10]

PET ne treba omakšavala ili neke druge dodatke, žilav je i izvrsne je prozirnosti i sjaja. Vrlo je lagan i postojan na napukline zbog naprezanja (tenzokoroziju), izvrsne je dimenzijske stabilnosti i posjeduje vrlo dobro svojstvo barijernosti na vodenu paru, kisik i ugljikov dioksid. PET je moguće ojačati staklenim vlaknima da bi se postigla visoka toplinska postojanost i vrlo visoka žilavost. Postojanost na kemikalije i otapala bitno mu se poboljšava povišenjem kristalnosti polimera [7,10]

PET homopolimer i neki PET kopolimeri nižeg stupnja mogu kristalizirati spontano držanjem određeno vrijeme u određenom temperaturnom rasponu iznad staklišta (80 °C). Maksimalna brzina kristalizacije je pri temperaturnom rasponu od 140 do 190 °C, a talište je na 254 °C. Kemijskom modifikacijom (kopolimerizacijom) moguće je smanjiti brzinu kristalizacije, pa se tako može dobiti i polimer koji neće kristalizirati, odnosno polimer amorfne molekulne strukture. [7]

3.3. Tipovi PET-a i primjena [9]

Razvlačno puhani biaksijalno orijentirani PET (PET-O) upotrebljava se za razne spremnike za pića (sokovi, voda, pivo, vino i sl.). PET-O se također upotrebljava za spremnike za jestivo ulje, suhe začine, farmaceutske proizvode, te razne higijenske i kućanske proizvode.

Amorfni PET (PET-A) je, kao i PET-O, žilav, bez okusa i mirisa. Izuzetnog je sjaja i prozirnosti, te je postojan na masti i nečistoće. Ima zadovoljavajuća barijerna svojstva za većinu primjena. Budući da se može spajati toplinskim procesima, često se upotrebljava za toplo oblikovanu ambalažu za prehrambene proizvode.

Kristalni PET (PET-C) je neproziran i visoko kristalan zbog dodataka inicijatora kristalizacije i sredstava za stvaranje klica. Toplinski postojani podlošci za hranu od PET-C su vrlo lagani i mogu se zagrijavati. PET-C ima visoku intrinzičnu viskoznost i stvara barijeru prema kisiku, dušiku i ugljikovom dioksidu. Primjenjuje se za ambalažu prehrambenih proizvoda jer se može prenijeti iz hladnjaka na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ izravno u pećnicu na temperaturu od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

PET-G kopolijester (PET modificiran glikolom) je amorfni polimer koji je proziran čak i pri većim debljinama stijenke. Kemijski je postojan i zbog toga se upotrebljava za ambalažu proizvoda u farmaceutskoj industriji, medicini i pri pakiranju prehrambenih proizvoda koji su u izravnom dodiru s ambalažom. Također se upotrebljava pri pakiranju elektroničkih proizvoda. PET-G kopolijester ima odlična optička svojstva i lagano prima boju. Ambalaža načinjena od te vrste PET-a može se sterilizirati i toplinski spajati.

Pjenasti PET, koji ima specifičnu masu manju od $1,0\text{ g/cm}^3$, dobiva se pjenjenjem PET-a uporabom pjenila. Mogu se oblikovati podlošci koji mogu podnijeti znatno više temperature od drugih pjenastih materijala.

3.4. Postupci preradbe

PET je higroskopski materijal i mora se sušiti prije preradbe da bi se spriječila hidrolitička razgradnja koja snižava intrinzičnu viskoznost i pogoršava mehanička svojstva. Intrinzična

viskoznost je mjera sposobnosti povišenja viskoznosti polimera u kapljevitom stanju. PET se suši uporabom topline i podtlaka ili sikativnog plina. Amorfni materijal mora kristalizirati prije sušenja da bi se izbjeglo sljepljivanje. Sikativima za poliestere snižava se razina vlage na željenu razinu od 0,005 % i niže jer bi u protivnom preradbom pri višoj razini vlage došlo do nepovratnog loma polimernih lanaca, sniženja molekulne mase, a time i pada intrinzične viskoznosti (čvrstoće proizvoda). PET se mora sušiti pri temperaturama ispod 160 °C, jer bi inače moglo doći do razgradnje zbog utjecaja topline, kisika i vlage. [7,9]

Acetaldehid (AA) je proizvod toplinske degradacije, a naručito je nepoželjan upravo u primjenama PET-a za izradu ambalaže za piće. Acetaldehid se prirodno stvara u južnom voću, kruhu i vinu, te daje voćni okus bezalkoholnim pićima *cola* tipa. Prilikom proizvodnje PET boca dolazi na osnovi dodatne reakcije pri temperaturi višoj od 260 °C do stvaranja acetaldehida. Stoga je osobito važno pri izradi PET boca pažljivim upravljanjem parametrima injekcijskog prešanja i puhanja minimirati količinu acetaldehida koji se stvara. [7]

Ovisno o namjeni PET se može preraditi na više načina. Kad se dovoljno zagrije, tali se, pri čemu se stvara viskozna kapljevina koja se potom ubrizgava u kalup da bi se dobio željeni oblik proizvoda. Kalup se zatim hladi, što dovodi do smrzavanja polimernih lanaca. Na taj način PET poprima oblik kalupne šupljine, tj. željeni oblik proizvoda. [9]

Spremnici za pića prave se injekcijskim razvlačnim puhanjem. Postupkom injekcijskog prešanja granule se tale i rastaljeni polimerni materijal ubrizgava se u kalup i ohladi. Gotovi proizvodi nazivaju se predoblici, koji se mogu pohraniti ili odmah preraditi u boce razvlačnim puhanjem. Postupak razvlačnog puhanja izvodi se tako da se predoblik prvo zagrije toliko da postane savitljiv, a zatim se stlačenim zrakom raširuje u kalupnoj šupljini koja ima oblik gotovog proizvoda. [9]

Injekcijski puhane poliesterske boce također se prave od vrste PET-a za boce. Te boce su uglavnom vrlo male i koriste se u farmaceutskoj industriji. Nemaju ista barijerna i orijentacijska svojstva kao injekcijski razvlačno puhane boce. [9]

Filmovi, folije i ploče od PET-a prerađuju se taljenjem i ekstrudiranjem kroz rasporene mlaznice i oblikovanjem u željeni oblik pomoću valjaka. Za ekstruzijsko prevlačenje rastaljeni materijal se nanosi kroz rasporenu mlaznicu izravno na pokretnu podlogu, npr. papir. Tkanine se prave ekstrudiranjem rastaljenog materijala kroz višekanalne mlaznice čime se oblikuju tanke niti koje se razvlače, frču, ili pletu kako bi se dobila vlakna. [9]

PET homopolimer se injekcijski preša prvenstveno kao kristalizirani, ojačani materijal. PET ojačan staklenim vlaknima primjenjuje se za električke konektore, dijelove automobilske karoserije i za ostale primjene gdje neće biti visokih temperatura. [9]

PET homopolimer općenito nije pogodan za injekcijsko prešanje amorfni (prozirnih) dijelova zbog svoje sklonosti kristaliziranju kad se upotrebljava za debele komade i kada se izloži temperaturama iznad staklišta. Za prozirne otpreske, pogodniji su PET kopolimeri. Tipična primjena kopolimera su medicinska oprema, igračke, te kozmetički spremnici. [9]

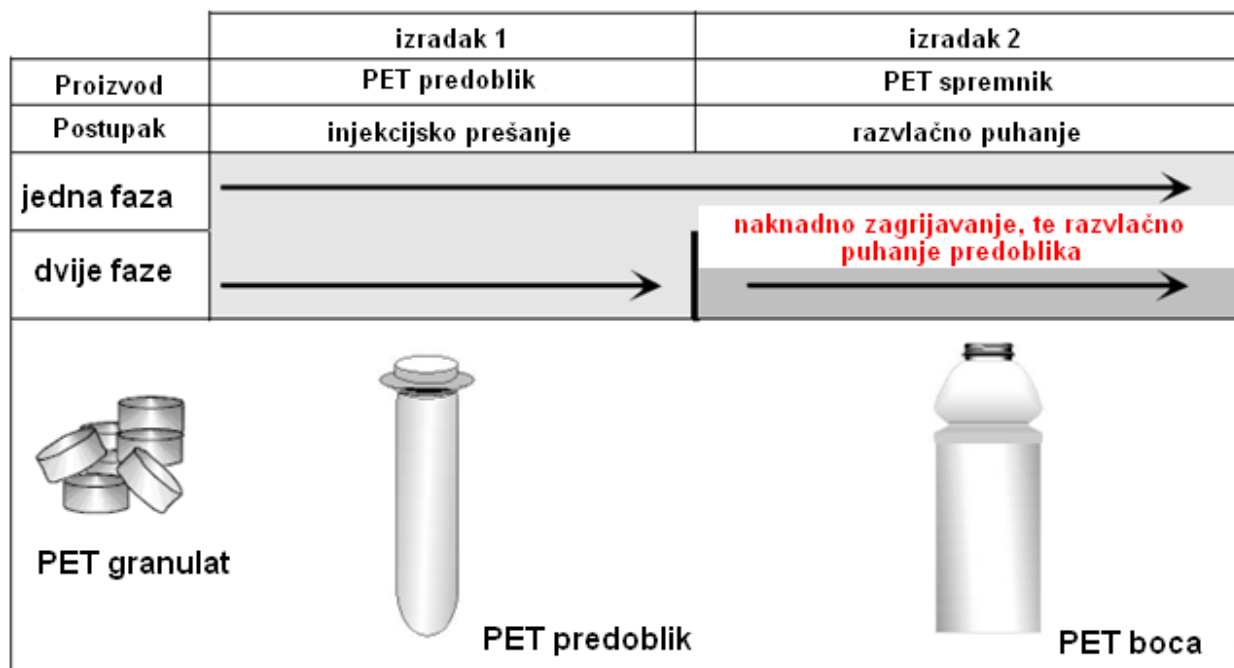
PET otpad koji se stvara tijekom preradbe može se samljati, osušiti s izvornim materijalom i dobiti u ekstruder, te se tako ponovno upotrijebiti u proizvodnji. Međutim, količina mljevenog otpadnog PET-a ne bi smjela prijeći količinu od 10 % u odnosu na izvorni materijal. [7]

3.5. Postupak izrade PET spremnika za piće [11]

Kao što je već spomenuto PET spremnici za piće mogu se izraditi na dva načina. Jedan način je da se prvo injekcijskim prešanjem izrade predoblici koji se skladište. Nakon toga ti se predoblici ponovno zagriju te se razvlačnim puhanjem u kalupima načini konačni oblik spremnika (boce). Drugi način je taj da se preskoči faza ohlađivanja predoblika, te njihovo skladištenje, tj. da se odmah, nakon injekcijskog prešanja predoblika, razvlačnim puhanjem izradi gotovi proizvod. Time se znatno uštedi na vremenu izrade, na nepotrebnom skladištenju predoblika, a time i na cijeni koštanja izrade spremnika (slika 3.2). Znači postupak izrade PET boca se može podijeliti na dva zasebna proizvodna procesa:

- injekcijsko prešanje PET predoblika
- razvlačno puhanje PET spremnika.

Nakon završetka ovih dvaju procesa potrebno je provesti tzv. relaksaciju materijala gotovog spremnika.



Slika 3.2. Proizvodne faze izrade PET boce [11]

3.5.1. Injekcijsko prešanje PET predoblika

Načelno, postoje tri problematična područja u izradi predoblika od PET-a injekcijskim prešanjem. Problemi koji se stvaraju su značajan pad viskoznosti tijekom obrade, stvaranje acetaldehida, te smanjenje prozirnosti same stijenke izratka. [11]

Injekcijsko prešanje PET predoblika sastoji se iz pet proizvodnih faza [11]:

- 1) Prije taljenja PET granulat se mora dobro osušiti i to na razinu sadržaja vlage od 20 do 30 ppm-a. Viša razina sadržaja vlage dovela bi do razgradnje poliesterskih lanaca i do značajnog pada viskoznosti materijala. Ova razgradnja se očituje u promjeni veličine molekula polimernih lanaca, a time i do neželjenih

posljedica kao što su brža kristalizacija, sniženje čvrstoće neusmjerenih dijelova izrađenog spremnika (boce).

- 2) Druga faza je taljenje osušenog PET granulata. I u ovoj fazi značajan utjecaj na kvalitetu ima stanje okoline tijekom taljenja, te se mora izbjeći razgradnja materijala, kako toplinska tako i oksidacijska razgradnja. To se ostvaruje pažljivim izborom (namještanjem) parametara taljenja kao što su temperature taljenja, vrijeme zadržavanja tijekom taljenja, te stanje okoline za vrijeme taljenja. Danas se najbolji rezultati postižu taljenjem PET-a u vakuumu ili dušiku. Stvaranje acetaldehida u izravnoj je vezi s temperaturom taljenja i vremenom zadržavanja (relaksacije) tijekom taljenja. Povišenjem ova dva faktora povećava se i mogućnost stvaranja acetaldehida.
- 3) Treća faza sastoji se od ubrizgavanja rastaljenog materijala u kalupe stroja za prešanje koji imaju oblik gotovog izratka, tj. predoblika. U ovoj fazi vrlo je bitno da taljevina ravnomjerno popuni sve šupljine kalupa kako nebi došlo do nepotpunih (oštećenih) izradaka. To se ostvaruje djelovanjem određenog tlaka unutar kalupa.
- 4) Nakon ubrizgavanja rastaljenog materijala slijedi brzo ohlađivanje materijala pomoću temperiranih stijenki kalupne šupljine i jezgre, te se time postiže amorfna struktura nalik staklu. Upravo ovaj stupanj prozirnosti je mjera za kvalitetu izrađenih PET predoblika.
- 5) Završna faza izrade sastoji se od otvaranja kalupa, te izbacivanja gotovih predoblika iz njega. Ovakvi predoblici se nakon toga skladište, te se nekon toga iz njih razvlačnim puhanjem izrađuju gotovi PET spremnici.



Slika 3.3. Prikaz ubrizgavalice za izradu PET predoblika (SANTEC SPI – 200) [12]

Brzina proizvodnje injekcijski prešanih predoblika ovisi o broju kalupnih šupljina, te o vremenu ciklusa koje ovisi o debljini stijenke predoblika i vremenu njegova hlađenja. Tablica 3.1 prikazuje utjecaj debljine stijenke predoblika na tipično vrijeme trajanja ciklusa. [5]

Tablica 3.1. Utjecaj debljine stijenke na vrijeme ciklusa injekcijskog prešanja predoblika [5]

Debljina stijenke, mm	Vrijeme ciklusa, s
3	14
3,2	14,5
3,4	15,5
3,6	16,5
3,8	17

3.5.2. Razvlačno puhanje PET spremnika za piće

Kao što je već spomenuto, izrada PET spremnika može se ostvariti na dva načina, tj. sa ili bez skladištenja gotovih predoblika. Tako postoje i dva načina izrade PET spremnika razvlačnim puhanjem. Kod proizvodnje kada predhodno postoji proces izrade gotovih PET predoblika očito je da postoji i potreba naknadnog zagrijavanja tih predoblika, dok se kod izrade PET spremnika na drugi način sve faze izrade odvijaju jednim zagrijavanjem (slika 3.2). Time se postiže znatna energijska ušteda, kao i ušteda na transport i skladištenju predoblika. To je osobito izraženo kod izrade specijalnih spremnika malih serija. Proizvodnja spremnika kroz dva procesa se uglavnom koristi kod masovne proizvodnje standardnih spremnika. Isto tako proizvođači često na tržištu kupuju već izrađene PET predoblike koje zatim dalje prerađuju u spremnike. Time izbjegavaju kupovinu vrlo skupih ubrizgavalica. [11]



Slika 3.4. Prikaz automatske razvlačne puhalice za PET boce (Aoktac 3000) [13]



Slika 3.5. Prikaz kalupa za razvlačno puhanje PET boce [14]

Izrada spremnika kroz dvije faze sastoji se iz sljedećih koraka:

- 1) ponovnog zagrijavanja predoblika
- 2) uravnoteženja temperature
- 3) razvlačnog puhanja PET spremnika u kalupima za puhanje (slika 3.5). [11]

3.5.2.1. Ponovno zagrijavanje predoblika

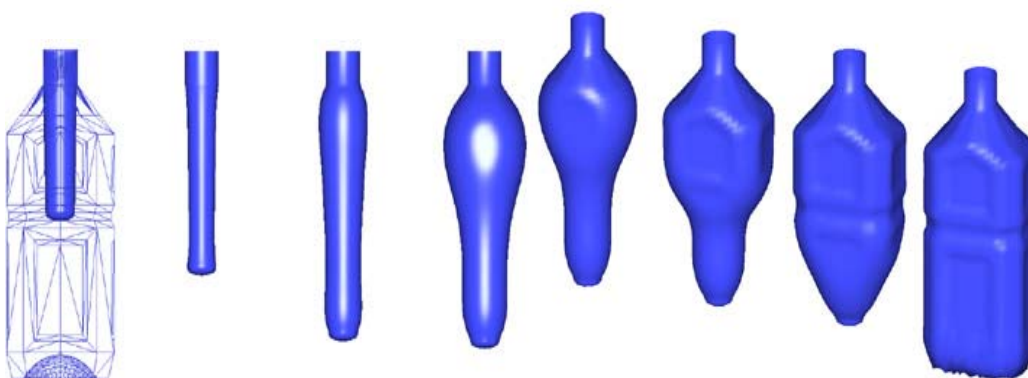
Hladni PET predoblici ubacuju se u sustav za zagrijavanje koji se sastoji od različitih grijala koja rade na principu infracrvenog zračenja. Ovim zagrijavanjem se mora postići omekšanje stijenke predoblika da bi bila moguća daljnja preradba razvlačnim puhanjem. PET ima izrazito nisku toplinsku provodnost, te se tako toplina dovedena iz grijala ne može brzo raspodijeliti unutar stijenke. Kako prezagrijavanjem PET izrazito brzo kristalizira, potrebno je tijekom zagrijavanja povremeno hladnim zrakom hladiti površinu PET predoblika. [11]

3.5.2.2. Uravnoteženje temperature

Drugi korak razvlačnog puhanja PET spremnika za pića naziva se uravnoteženje temperature. Ovaj korak označava vrijeme potrebno za homogenizaciju temperature materijala predoblika. U ovom koraku preradbe cilj je postići konstantnost temperature u poprečnom smjeru predoblika, tj. jednolikost temperature stijenke predoblika. [11]

3.5.2.3. Razvlačno puhanje PET spremnika u kalupima

Razvlačno puhanje sastoji se od mehaničkog razvlačenja zagrijanog predoblika (između 80 i 125 °C) u aksijalnom (poprečnom) smjeru, te nakon toga puhanja koristeći dvije razine tlaka puhanja. Pomoću tlaka od 12 do 25 bara dobiva se oko 90 % konačnog oblika spremnika, dok se završni oblik postiže puhanjem uz tlak do 40 bara. Konačna uporabna svojstva PET spremnika uvelike ovise o vremenu koje je proteklo između mehaničkog razvlačenja i završnog puhanja spremnika. To je zbog toga što se razvlačenjem dobiva orijentiranost u vertikalnom smjeru, dok se puhanjem u radijalnom smjeru postiže svojstvo dvoosne orijentiranosti materijala gotovog PET spremnika. Završnim puhanjem tlakom od 40 bara spremnik poprima konačni oblik PET boce. [11]



Slika 3.6. Trodimenzionalni prikaz faza oblikovanja razvlačnog puhanja PET boce [15]

Temperatura i brzina razvlačenja imaju odlučujući utjecaj na granicu razvlačenja, kao i na naprezanje i istezanje. Prema tim parametrima određuje se mjera orijentiranosti, koja vodi do kristalizacije i povišenja gustoće PET-a. Kristalizacija uzrokovana orijentiranjem znatno povišuje čvrstoću PET-a, čak i kod boca za piće kod kojih kristalnost nije veća od 25 %. [5]

Osim biaksijalnim razvlačenjem, kristalnost se može povećati i toplinski izazvanom kristalizacijom tijekom postupka puhanja. Tipovi PET-a s nižom intrinzičnom viskoznošću skloniji su toplinskoj kristalizaciji, dok tipovi PET-a s višom intrinzičnom viskoznošću teže kristaliziraju, no manje naginju stvaranju napuklina zbog zaostalih naprezanja. [5]

U tablici 3.2 prikazana je ovisnost kristalnosti i gustoće PET-a.

Tablica 3.2. Ovisnost kristalnosti i gustoće PET-a [5]

Stupanj kristalnosti, %	Gustoća PET-a, g/cm ³
0	1,32
20	1,355
40	1,38
60	1,404
80	1,43
100	1,459

3.5.3. Relaksacija materijala gotovog spremnika

Nakon izbacivanja boce iz kalupa njezin volumen je određen volumenom kalupa u kojem se proces izrade odvijao. Međutim mjerenjem volumena boce nakon nekog vremena uvidjelo se smanjenje volumena boce. To smanjenje volumena nakon potpunog ohlađivanja može se objasniti sniženjem unutarnjih naprezanja materijala koje se pojavilo tijekom izradbe spremnika. Konačni volumen boce postiže se 72 sata nakon procesa njezine izrade. Ovo ponašanje boce koje se očituje njezinim stezanjem naziva se relaksacija. Vrijeme relaksacije PET boce može se skratiti korištenjem temperiranih kalupa. Također, svojstvo toplinske relaksacije PET boca tijekom procesa taljenja uvelike se koristi za poboljšanje toplinske postojanosti PET spremnika. [11]

4. POVIJEST I UPORABA PET-a

Pronalazak PET-a patentirali su 1941. John Rex Whinfield i James Tennant Dickson koji su bili zaposleni u maloj tvrtki u Manchesteru pod imenom *Calcio Printer's Associaton*. Ulaz PET-a u komercijalnu upotrebu ostvaren je 1953. kao tekstilno vlakno, te nedugo zatim i u obliku filma. Biaksijalno orijentirani film počeo se primjenjivati početkom 50-ih godina 20. stoljeća. [7]

U početku, PET je smatran nepogodnim za preradbene postupke kao što su ekstrudiranje i injekcijsko prešanje zbog krhkosti debelih dijelova kristaliziranih iz taljevine. Međutim, od 1996. počela je primjena tipova PET-a pogodnih i za tu vrstu preradbe. Tipovi PET-a koji su danas u uporabi imaju dobra mehanička, kemijska i električka svojstva, a posjeduju i svojstvo da mogu biti i u amorfnom i u kristalastom stanju, pri čemu kristalnost može varirati od 0 do 60 %. [7]

Pri proizvodnji PET-a u početku je bilo problema zbog vrlo spore kristalizacije, no to je krajem 70-ih prošlog stoljeća riješeno u *DuPontu* stimulacijom procesa nukleacije smješavanjem PET-a s malim količinama ionomera i snižavanjem staklišta omekšavalom. [16]

Najvažnije razdoblje u modernoj preradbi plastičnih materijala bilo je 70-ih godina 20. stoljeća primjenom PET-a za proizvodnju boca za gazirana pića. Za tu vrstu primjene željena svojstva daju tipovi PET-a za razvlačno puhanje. To su svojstva visoke žilavosti i čistoće. [7]

Kasniji razvoj doveo je do uporabe ojačanog i neojačanog PET-a za ekstrudiranje i injekcijsko prešanje. Kao dodaci mogu se upotrijebiti staklo i drugi minerali, boje, stabilizatori, itd. [7]

U posljednje vrijeme u velikoj je ekspanziji upotreba kopolimera PET-a kojima je glavna karakteristika nisko talište, a neki PET kopolimeri su čak potpuno amorfni. To svojstvo potpune amorfnosti omogućuje preradbu i pri nižim temperaturama što smanjuje mogućnost loma lanaca molekula i posljedičnog gubitka svojstava. [7]

Danas je upotreba PET-a vrlo rasprostranjena, pa se tako upotrebljava za ambalažu prehrambenih i ostalih proizvoda, za folije u kućanstvu i industriji, pa čak i u osjetljivijim područjima kao što su medicina, kirurgija i farmacija. [17]

Posljednjih godina, budući da je barijernost PET boca oslojavanjem znatno poboljšana, počela je upotreba PET-a za ambalažu alkoholnih pića kao što su pivo pa čak i vino (sl. 4.1). Ova vrsta upotrebe PET boca je još u fazi ispitivanja i raznih poboljšanja. [18]



Slika 4.1. Neki oblici PET boca za pakiranje alkoholnih pića [18]

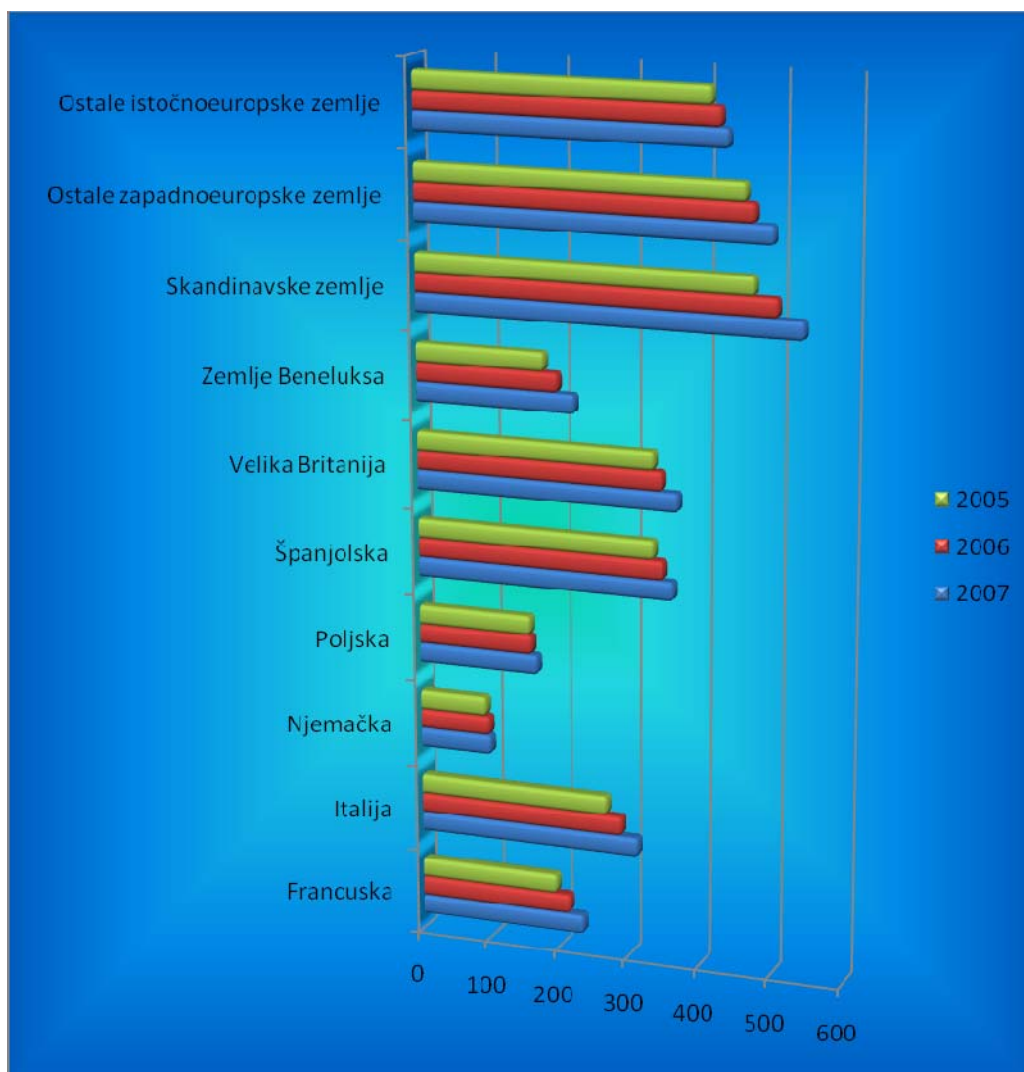
4.1. Razvoj PET-a u Europi

Europsko tržište PET-a raslo je brže od bilo kojega drugoga širokoprimjenjivog plastomera. U razdoblju od 1990. do 2000. potražnja za PET-om rasla je po godišnjoj stopi od 16 %. Začetnik zapadnoeuropskog tržišta PET-a jest Velika Britanija, gdje su lanci supermarketa brzo uvidjeli prednosti lagane i sigurne (nelomljive) PET ambalaže za bezalkoholna gazirana i negazirana pića. PET je bitno smanjio troškove transporta proizvoda zbog svoje manje težine i nelomljivosti u odnosu na staklene boce. [19]

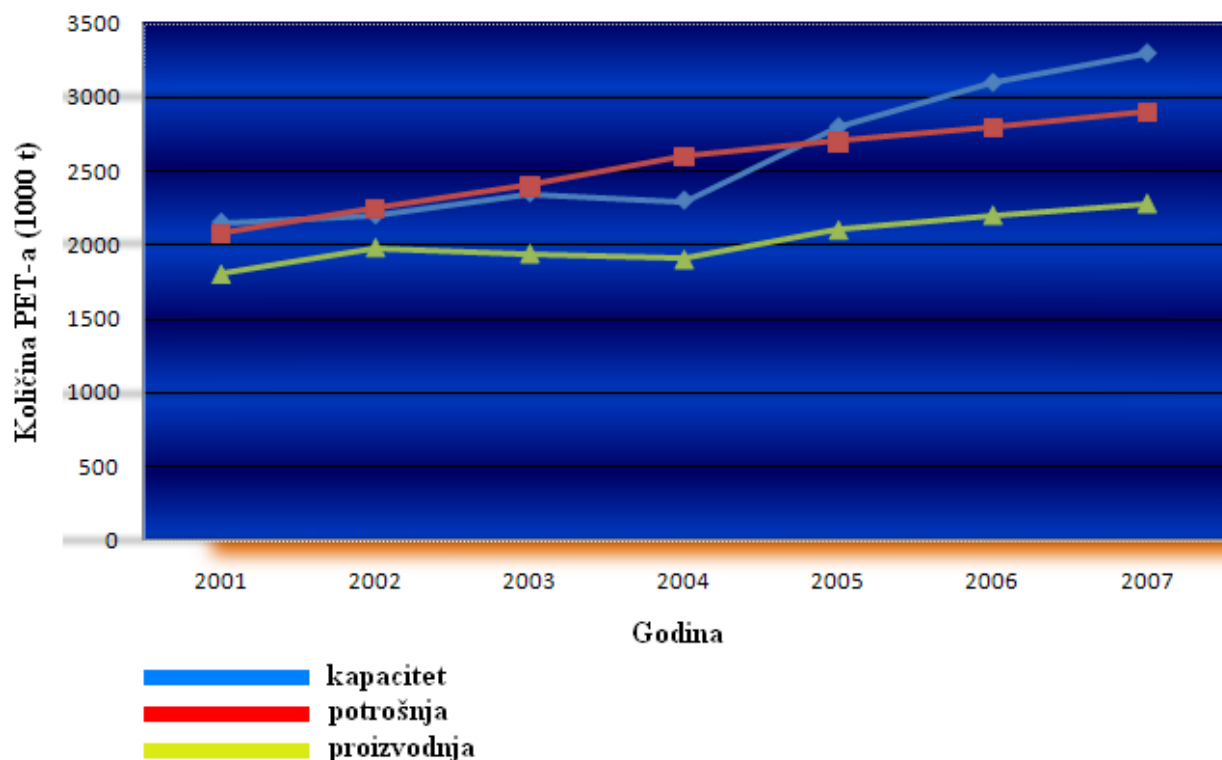
Devedesetih godina prošlog stoljeća najveće europsko tržište PET-a bila je Italija, gdje su najprije punionice mineralne vode zamijenile staklene i PVC boce onima od PET-a. Sličan trend nastavljen je i u Francuskoj iako s malim zakašnjenjem, jer su u Francuskoj postojali veliki pogoni za proizvodnju PVC boca. [19]

Njemačka se u početku nije pridružila spomenutom trendu jer je u njoj postojao veliki otpor prema jednokratnoj ambalaži. Međutim njemačko udruženje punilaca mineralne vode, *Genossenschaft Deutscher Brunnen*, dopustilo je uporabu PET boca i time znatno povećalo potražnju za PET-om u Njemačkoj. [19]

Potrošnja PET-a u Europi u 2006. povećana je za 5 %, a u 2007. za blizu 6 % (sl. 4.2). Premda je tržište PET-a doseglo zrelost i njegov rast ovisi isključivo o stopama ekonomskog rasta, trenutačno je uočljiv trend širenja uporabe PET-a u području pakiranja hrane i alkoholnih pića. [19]



Slika 4. 2 Kretanje potrošnje PET-a u pojedinim europskim zemljama i regijama u razdoblju od 2005. do 2007. [19]



Slika 4.3. Kretanje proizvodnje i potrošnje PET-a, te kapaciteta za njegovu proizvodnju u Europi u razdoblju 2001. do 2007. [20]

Preradba PET-a u ploče raste po godišnjoj stopi od čak 10 % (slika 4.3) u posljednjih nekoliko godina te već oko 100 europskih tvrtki prerađuje PET na ovaj način. PET ploče se dalje oblikuju u ambalažu za salate, voće i povrće, sendviče, kolače i slično. PET ploče se također rabe za mnogobrojne industrijske primjene gdje sve češće zamjenjuju PMMA ploče. Najveća količina plastomernih ploča proizvede se u Njemačkoj, na koju s Francuskom, Italijom i Velikom Britanijom otpada oko 60 % ukupne europske proizvodnje plastomernih ploča. Srednjoeuropsko tržište bilježi dvostruko veću stopu rasta nego zapadnoeuropsko te njega već opslužuje oko 80 preradbenih pogona. [21]

Očekuje se kako će potrošnja PET-a u Europi rasti po godišnjoj stopi od oko 5 % (u zapadnoeuropskim zemljama oko 4,7 %, a u srednjoeuropskima oko 7,5 % na godinu) te bi

mogla doseći 4 milijuna tona godišnje. Očekuje se daljnja konsolidacija među proizvođačima PET-a kako bi se povećao profit. Međutim to nastojanje bi moglo biti ugroženo planiranim povećanjem azijskih i bliskoistočnih kapaciteta. [21]

Razvoj PET ambalaže ići će u tri smjera [21]:

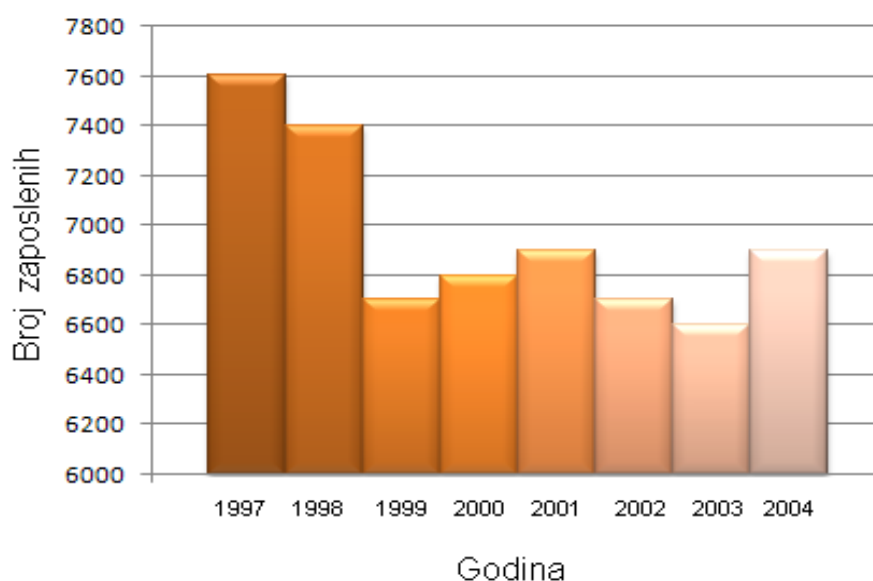
- vruće punjenje pasterizirane i sterilizirane hrane i pića (npr. dječja hrana),
- povišenje nepropusnosti na kisik i ugljikov dioksid za pakiranje piva, nekih vrsta namirnica i gaziranih bezalkoholnih pića i
- smanjenje prisutnosti acetaldehida (ambalaža za vodu)

Snižanju troškova pridonijet će sve češća primjena tzv. postupka *izravno do priprema*. Naime, proizvođači materijala postaju izrađivači priprema na jednoj liniji, gdje se izravno nakon polimerizacije od pridobivene taljevine izrađuju pripremi. Time se znatno smanjuju troškovi izrade priprema tako što se u potpunosti uklanja jedna proizvodna faza (izrada granulata). Još kada se uzme u obzir nepostojanje transporta toga istog granulata do preradbenih pogona, ušteda u proizvodnji je očigledna. [21]

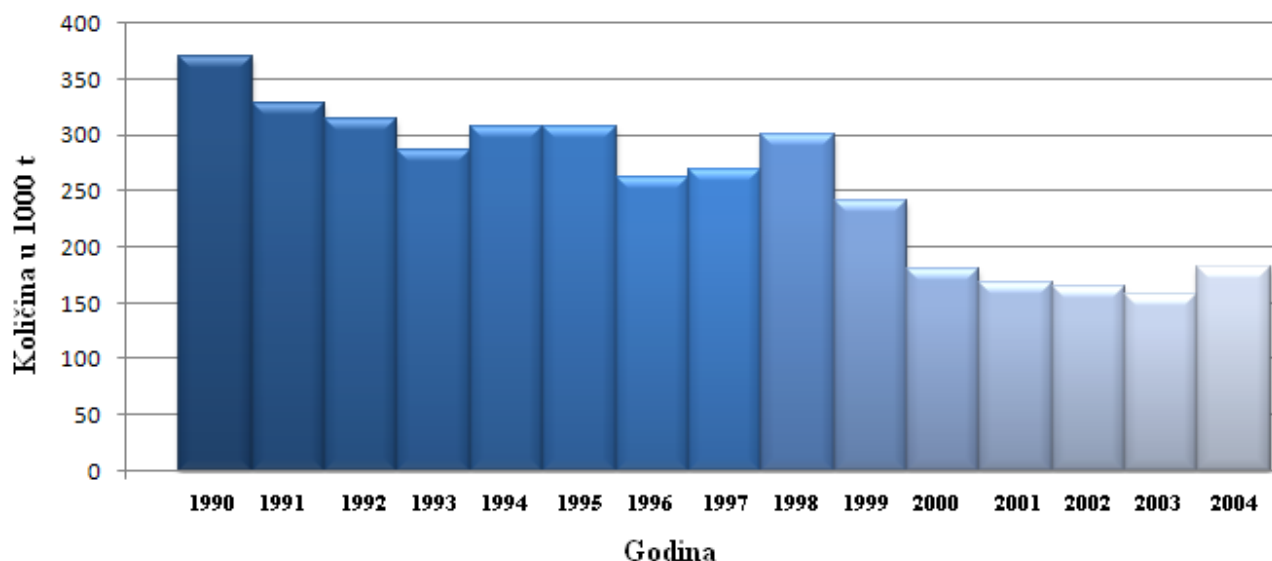
Znatno je povećanje primjene PET-a i dalje u području pakiranja mlijeka, mliječnih proizvoda, voćnih sokova i piva. Upravo područje pakiranja piva u PET boce je i glavna tema ovog diplomskog rada, te će o ova tema biti detaljnije obrađena u daljnim izlaganjima.

4.2. Razvoj PET-a i polimera općenito u Hrvatskoj

Nakon iznesenih podataka o svjetskoj i europskoj proizvodnji i potrošnji plastike, nužno se zapitati gdje je tu Hrvatska. U mnogim industrijskim granama pa tako i u industriji preradbe PET-a i plastike općenito, Hrvatska zaostaje za Europom i teško da će se u skorije vrijeme priključiti ostatku svijeta u ovoj grani industrije. Broj zaposlenih u današnjih oko 500 poduzeća koja pripadaju području polimerstva kontinuirano se smanjivala od 1991. do 2003. godine. Međutim taj trend je napokon prekinut 2004. godine kada je broj zaposlenih u polimerstvu povećan za oko 300 radnika (vidi slike 4.4 i 4.5). [19]



Slika 4.4. Zaposleni u plastičarskoj i gumarskoj industriji Hrvatske 1997. – 2004. [19]



Slika 4.5. Proizvodnja polimernih materijala u Hrvatskoj u razdoblju 1990. - 2004.[19]

Potencijal područja polimerstva u Republici Hrvatskoj je 1,07 milijarda USD. Istodobno je doprinos toga područja deficitu trgovačke bilance u 2004. bio 481 milijun USD. Uvoz polimernih materijala i proizvoda je oko 600 milijuna USD, dok izvoz iznosi oko 170 milijuna USD koji uglavnom otpada na tvrtku *Dioki d.d.* Tu je jasno vidljiv trgovački deficit od gotovo pola milijarde USD. Međutim u tijeku su velika ulaganja u polimernu industriju, pogotovo od strane spomenutog *Dioki d.d.* pa bi u skoroj budućnosti moglo doći do znatnih povećanja kapaciteta preradbe polimera u Republici Hrvatskoj. [21]

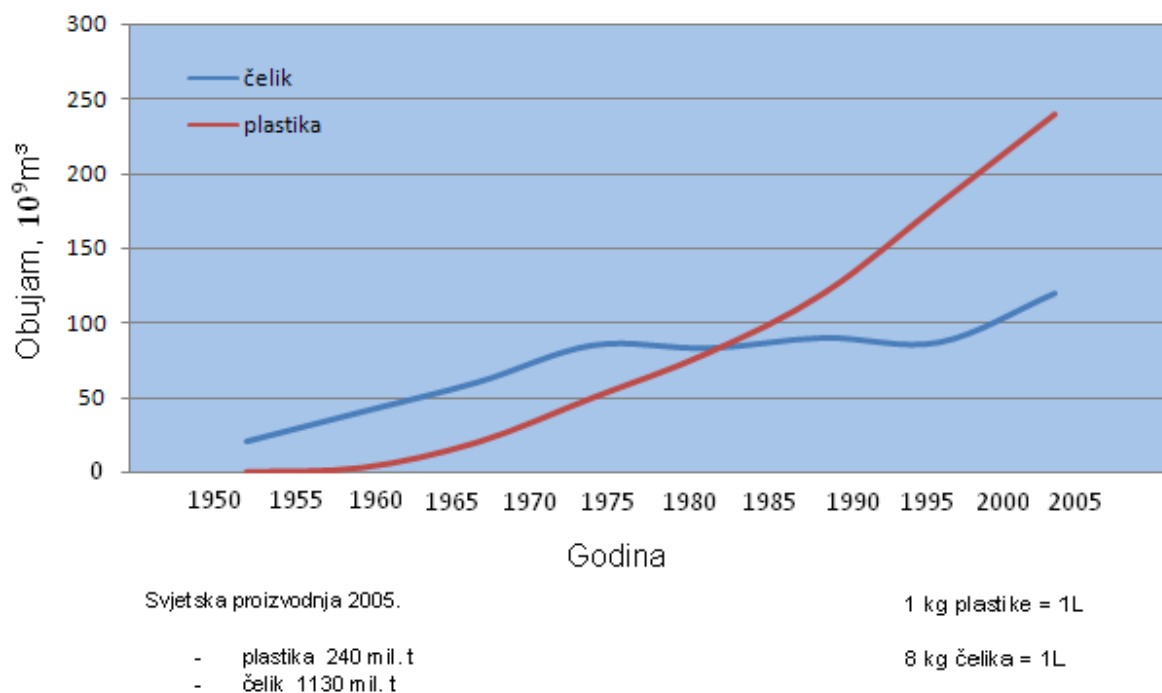
Što se tiče preradbe PET-a gotovo da i ne postoji tvornica koja se bavi izradom gotovih PET spremnika. Postoje tri tvrtke kojima je primarna djelatnost uporaba iskorištenih PET boca od kojih najveće kapacitete posjeduje tvrtka BBS d.o.o. iz Podruta kod Novog Marofa. Upravo sam u ovoj tvrtki odradio praktični dio diplomskog rada.

4.2. Područja primjene PET-a [22]

Našu je svakodnevnicu gotovo nemoguće zamisliti bez upotrebe plastike i gume. *Plastično doba*, kako je popularno nazvana druga polovina 20. stoljeća nastavlja se i u ovom 21. stoljeću. Zbog svojih specifičnih svojstava, i plastika i guma imaju vrlo raširenu primjenu. Međutim, već dugo to nisu samo jeftini zamjenski materijali već je upravo zahvaljujući njihovoj uporabi omogućena proizvodnja velikog broja proizvoda vrhunske tehnike.

S druge strane, mogućnost uporabe čini te materijale pogodnima i sa stajališta rastuće brige za okoliš te smanjenja potrošnje prirodnih sirovina koje su postale sve slabije dostupne. Proizvodnja i preradba polimernih materijala jedina je grana industrije koja već jedno duže vremensko razdoblje bilježi konstantnu stopu rasta proizvodnje, profita te broja zaposlenih.

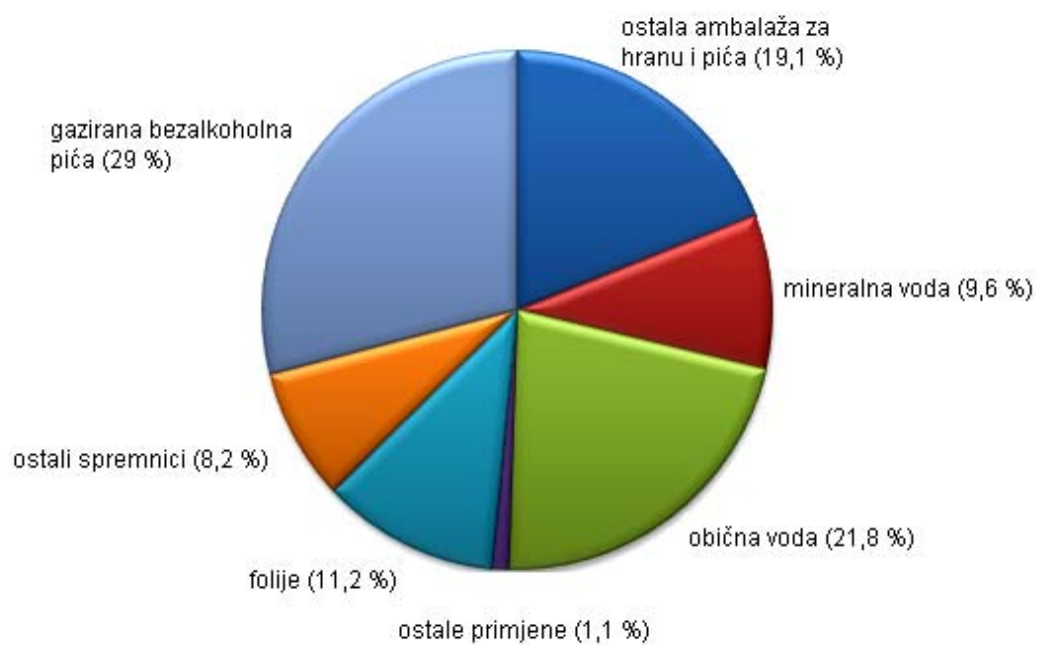
U svijetu je 2006. proizvedeno više od 265 milijuna tona polimernih materijala, te ako se polazna godina uzme 1950. kada je bilo proizvedeno oko 1,5 milijuna tona plastike dolazi se do podatka o stopi godišnjeg rasta od 9,5 %. Tako visoka stopa rasta nikada nije zabilježena niti u jednoj grani industrije. Na slici 4.5 prikazan je odnos proizvodnje čelika i plastike u istom vremenskom periodu.



Slika 4.6. Usporedba kretanja svjetske proizvodnje čelika i plastike u razdoblju 1950. - 2005.

[22]

Oko 53 % PET-a potrošenog u Europi preradi se puhanjem u boce i spremnike za pakiranje pića. Najveće područje primjene PET-a jest pakiranje obične i mineralne vode, te gaziranih bezalkoholnih pića (slika 4.7). Veliki je iskorak načinjen u području ambalaže mlijeka i mliječnih proizvoda koji se sve više pakiraju u sigurnu PET ambalažu (slika 4.8).



Slika 4.7. Područje primjene PET-a za ambalažu u Europi [19]



Slika 4.8. Boca za pasterizirano mlijeko [19]

Za vruće punjenje još uvijek se uglavnom rabi staklo, dok se u PET ambalažu pakiraju dugotrajni sokovi. Prenoseći trendove iz SAD-a, *Coca Cola* je u svojoj belgijskoj punionici uvela *cilindrične* PET boce za vruća punjenja voćnih sokova koje je za tu primjenu razvila tvrtka *Amcor Rebound* (slika 4.9).



Slika 4.9. Cilindrična PET boca za vruća punjenja voćnih sokova [19]

4.3. PET boce za pivo

4.3.1. Uvod

Zamislite odlazak u prirodu na roštilj koji podrazumijeva i nošenje određene količine piva. Idealan scenarij, osim za onoga tko mora nositi teške nosiljke piva u bocama, pa tek skupljanje praznih boca jer su povratne a kaucija nije baš zanemarivog iznosa. Tu je i pitanje sigurnosti jer je staklo izrazito lomljivo a time i opasno. Ovo svojstvo nesigurnosti, te cijena koštanja stakla bio je jasan znak proizvođačima piva da je potrebno pronaći alternativu staklu kad je u pitanju pakiranje alkoholnih pića. Zbog toga je danas u velikoj ekspanziji pakiranje takvih proizvoda u sigurne i lagane PET boce. Isto tako moderni radni ritam nameće nam koncept „plati i nosi“, te koncept „konzumacija u pokretu“ kao mogućnost uštede vremena i prostora. Zbog svega navedenog staklo lagano posustaje u borbi protiv laganijeg PET-a izvrsnih svojstava kad je u pitanju pakiranje kapljevitoj sadržaja. Naravno, širenjem upotrebe PET boca bilo je potrebno i konstantno povećavanje broja posebnih kontejnera za odlaganje takvog „ otpada “. Međutim, nakon uvođenja povratnih naknada za PET ambalažu, gotovo da je nemoguće naći takav „ otpad “ u prirodi. [23]

4.3.2. Povijest pakiranja piva u PET boce

Pakiranje piva u PET boce dugo je bio nedosanjani san za proizvođače PET ambalaže. Razvoj prozirne, plastične, cijenom prihvatljive ambalaže za pića osjetljiva na prodor kisika i gubitak ugljikova dioksida dugo vremena je bio tehnički i proizvodni cilj ambalažne industrije. Prvobitno su problemi s barijernim svojstvima bili zapreka te je postizanje odgovarajuće nepropusnosti bilo troškovno nepogodno u usporedbi sa staklenom ambalažom. [24]

Komercijalno održive vijekove trajanja nije bilo teško postići s PET bocama koje sadrže proizvode koji nisu osjetljivi na utjecaj kisika. Takvi proizvodi su voda i gazirana bezalkoholna pića, pa čak i neke vrste piva čiji vijek trajanja je tri do četiri mjeseca. Nakon tog vremena gubitak ugljikovog dioksida i gubitak organoleptičkih svojstava piva zbog gubitka kisika rezultira degradiranim proizvodom. [5]

Za čuvanje napitaka potrebna su već spomenuta barijerna svojstva boce, čima se smanjuje gubitak CO₂, vodene pare, arome i sprečava propuštanje kisika kroz stijenke boce u napitak. Stvarna brzina npr. gubitka CO₂ ili propusnosti kisika određuje vrijeme skladištenja napitka i vrijeme njegovog roka uporabe. Na tu brzinu utječe niz čimbenika i to: materijal, kristalnost, orijentacija, debljina stijenke, geometrijski oblik, zatvarač, temperatura i vlažnost zraka, te uvjeti skladištenja. Primjerice, porastom temperatura snizuje se barijerno djelovanje i to za 1,5 %/°C, dok pri višoj vlažnosti zraka lagano raste. [5]

Početak razvoja postupaka za izradu PET boca za pivo datira iz 1984. kada su se počele izrađivati boce većeg volumena na koje se barijerni sloj nanosio vanjskim oslojavanjem od lateksa, međutim kako je pivo brend uz koji se veže tradicija, ove boce nisu imale veliki odjek kod proizvođača piva. [24]

Međutim ideja o pakiranju piva u PET ambalažu nije nije nestala, naprotiv počelo se sve više pažnje posvećivati ovom novom području ambalažne industrije. Tvrtka *Carlton & United Breweries* je 1996. upoznala tržište piva sa mogućnošću pakiranja ovog tradicionalnog proizvoda u PET boce i to je pravi početak ulaska PET-a u svijet industrije piva. Nakon njih taj trend je počela slijediti i tvrtka *Miller Brewing Company*, te je 1998. godine na tržište izbacila PET bocu za pakiranje piva volumena od jedne litre. Tijekom razdoblja između kasnih devedesetih i prvih godina ovog stoljeća, oko dvadeset novih tvrtki počelo je s upotrebom PET ambalaže za pakiranje piva uključujući i poznatog proizvođača piva *Heineken* koji

primjenjuje posebno osmišljen projekt za pakiranje piva u PET boce nazvan *Cruzcampo brand™*. [25]

Godine 2003. pakiranje piva u PET boce počelo se ubrzano širiti u Njemačkoj nakon što je stupio na snagu novi pravilnik o ambalaži pića po kojem je se za svaku deponiranu plastičnu bocu dobivalo između 0,25 i 0,50 eura. Kao rezultat tog zakona došlo je do pregovora u kojima su trgovci pristali samo na povrat boca načinjenih isključivo od PET-a. To je dovelo do masovne kupovine piva pa i pića općenito koje je bilo pakirano u PET ambalažu. Nakon Njemačke to načelo povrata PET boca slijedile su i druge zemlje u Europi pa tako i Hrvatska. [25]

Da bi se ubacili u trend tvrtka *Holsten-Brauerei* je izbacila na tržište posve novu liniju PET boca za pivo volumena od 0,5 litara. Do 2005. ista tvrtka je razvila i izbacila na tržište još dvije slične linije takvih PET boca, time su povećali svoju godišnju proizvodnju piva za 18 %, na 2 milijuna hektolitara godišnje. [25]

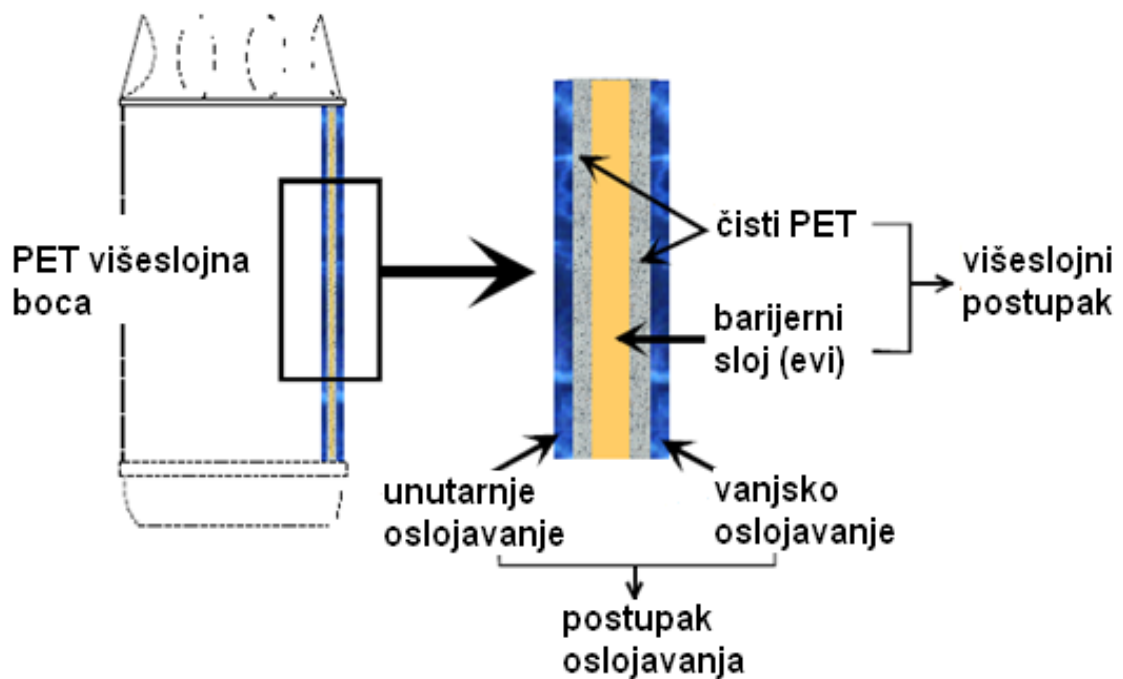
Također, danska korporacija *Harboes Brewery* sagradila je uz podršku njemačke vlade pogon za punjenje piva u PET boce u mjestu Dargun. Ta je punionica dobila naziv po mjestu u kojem je izgrađena – *Darguner Brewery*. Tijekom 2001. i 2002. ova tvrtka je instalirala kompletne linije za pakiranje gaziranih sokova u PET boce kapaciteta 28000 boca na sat, a 2003. i za pakiranje piva, te miješanih pića na bazi piva. U ožujku 2004. *Harboes Brewery* počinje s punjenjem piva u PET boce volumena od 0,5 litara. Tako postaju prva tvrtka koja je upotrijebila PET a ne PEN za izradu boca ove veličine za pakiranje piva. Time počinje sasvim novo poglavlje u industriji pakiranja piva. [26]

Novorazvijeni proizvodi, kao npr. *AmGuard*[™] – višeslojna PET boca za pivo tvrtke *Amtcor* i *Actis* – postupak prevlačenja tvrtke *Sidel*, otvorili su širom vrata ulasku PET boca na tržište piva. [24]

Iako su PET boce za pivo zbog svoje nelomljivosti, a time i sigurnosti vrlo popularne i korištene na raznim manifestacijama (koncerti, sportski događaji, itd.) još se uvijek u pitanje dovodi kvaliteta sadržaja prilikom dugotrajnog skladištenja proizvoda, stoga je ovo područje primjene još uvijek donekle ograničeno. Međutim, kako dolazi do konstantnog poboljšanja barijernosti PET boca za pivo očekuje se da će potražnja za njima u sljedećim godinama imati visoku stopu rasta. Velika prednost PET boca za pivo je i volumen tekućine koju može primiti u odnosu na staklene boce koje uglavnom dolaze u izvedbama do maksimalno 0,5 litara. [23]

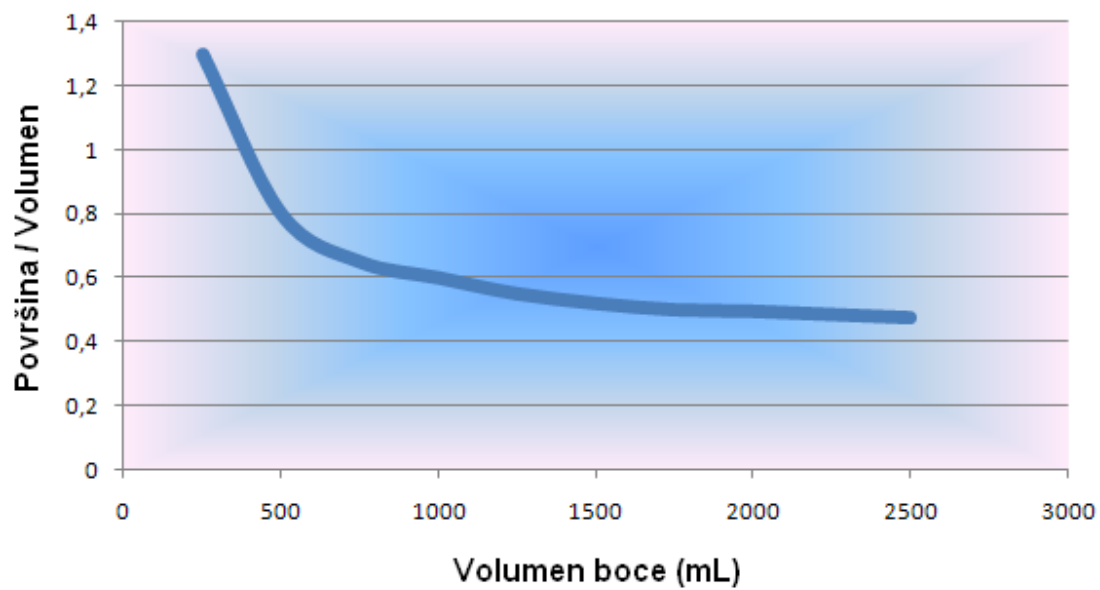
4.3.3. Postupci povećanja barijernosti PET boca

Kako je danas osnovni cilj što jeftiniji, ali i što kvalitetniji proizvod, potrebno je pronaći odgovarajuću ravnotežu tih dvaju zahtjeva tržišta. Zbog toga proizvođači PET ambalaže za pivo intenzivno rade na tome da boca bude proizvedena sa što tanjom stijenkom, a ujedno i što boljom barijernosti za plinove (CO₂, kisik, itd.). To nije nimalo lako postići pa zbog toga debljinu stijenke većinom određuje minimalna barijerna nepropusnost određenog proizvoda. Povećanje barijernosti PET boca za pakiranje pića u osnovi se može postići na dva načina – ili se puhana boca oslojava (vanjskim ili unutrašnjim slojem) s barijernim materijalom, ili se već u tijeku postupka puhanja izradi višeslojna plastična boca koja sadrži slojeve nepropusne na kisik i CO₂ (slika 4.10).

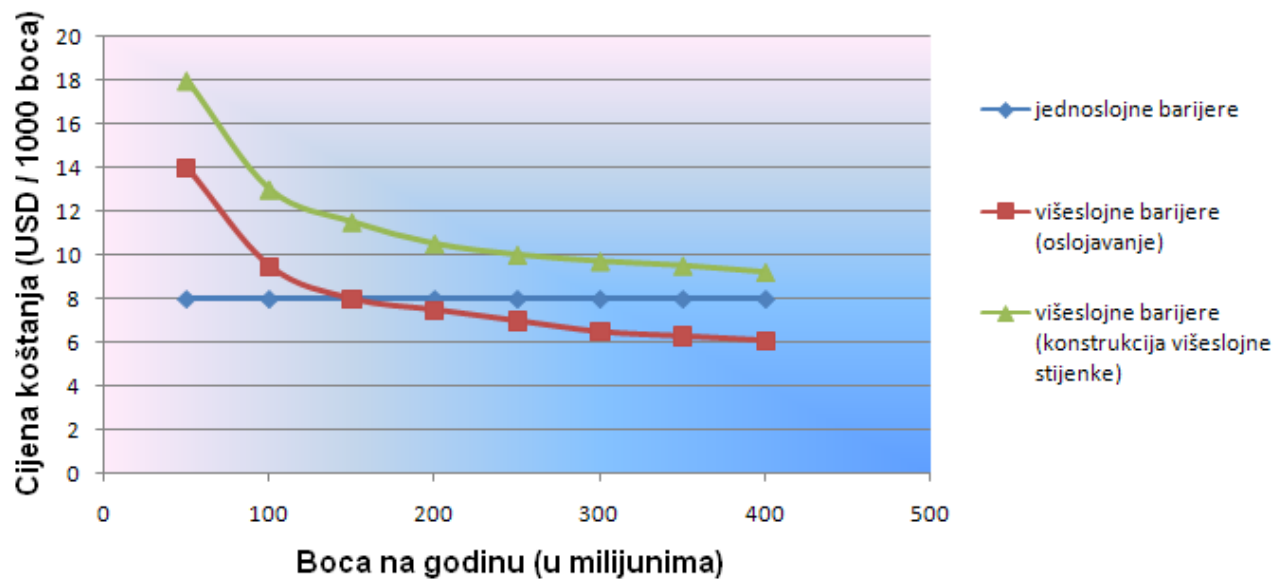


Slika 4.10. Shematski prikaz izrade PET spremnika povećane nepropusnosti različitim postupcima [11]

U ovisnosti o volumenu boce i količini koju je potrebno načiniti razmatra se o vrsti postupka povećanja barijernosti i debljini sloja kojim se povećava barijernost PET boce za pivo i druga pića (slike 4.11 i 4.12). [24]



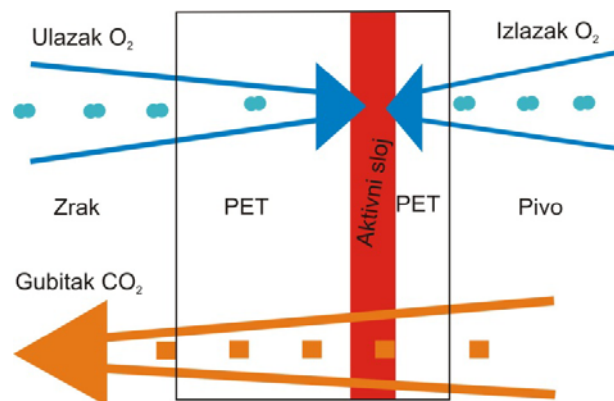
Slika 4.11. Debljina barijernog sloja u ovisnosti o volumenu boce [24]



Slika 4.12. Prikaz cijene izrade barijernog sloja u ovisnosti o vrsti oslojavanja i količini boca koje se oslojavaju [24]

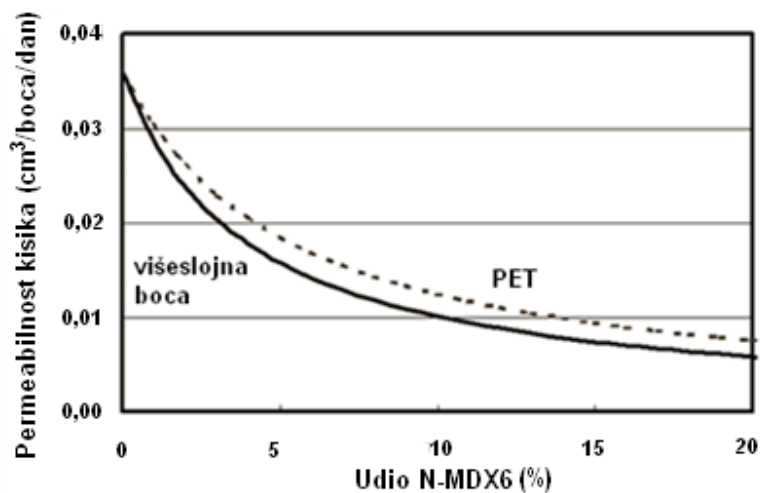
Na načelu spomenuta dva načina povećanja barijernosti proizašlo je pet osnovnih postupaka izrade barijernog sloja PET boca za pivo. [27]

- 1) Barijerni sloj boce sastoji se od jednog sloja materijala. Ako je taj materijal PET, tada je rok uporabe piva, na primjer u boci volumena 0,5 litara, manji od 3 tjedna. Rok uporabe sokova u takvoj boci je oko 3 mjeseca. Da bi se poboljšala barijerna svojstva ovakve boce moguće je za materijal boce odabrati nekakav drugi materijal koji ima bolja barijerna svojstva na plinove (npr. poli(etilen-naftalat) (PEN) ili poliakrilonitril (PAN)). Koristeći PEN rok uporabe boce od 0,5 litara za pivo povećava se na 6 mjeseci, a za pakiranje sokova čak do 12 mjeseci. Kao dodatak također je moguće koristiti i neke PET derivate koji mogu poslužiti kao barijerni materijal. To su uglavnom visoko modificirani PET kopolimer koji često ima visok postotak komonomera izoftalne kiseline.
- 2) Smjese PET-a i nekih drugih barijernih materijala kojom se postiže bolja barijernost sloja nego kod upotrebe samog PET-a. Taj dodani materijal ne smije sam od sebe reagirati s PET-om niti se u njemu otapati. Ovdje postoje tri različita mogućnosti smjesa. Prva je da se neki plastični materijal s boljim barijernim svojstvima pomiješa sa PET-om. To je većinom poliamid (MXD6), a rjeđe neki drugi plastični materijali ili kapljevit kristalni polimeri (LCP). Također se u ovu svrhu kao dodaci mogu koristiti i različiti nepolimerni materijali uključujući nanodijelove ili npr. mineralna punila kao što je kreda. Treća mogućnost su dodaci, tzv. apsorberi kisika, koji reagiraju i vežu se s kisikom te ga tako zadržavaju u barijernom sloju. Ovakvi slojevi nazivaju se aktivni barijerni slojevi (slika 4.13). Barijernost PET boce povećava se povišenjem koncentracije ovih dodataka, ali ujedno se i smanjuje prozirnost same boce. Zbog toga je bitno pronaći odgovarajuću razinu koncentracije ovih dodataka. Ovaj postupak višestruko poboljšava barijernost u odnosu na čiste PET boce, čak i do deset puta.



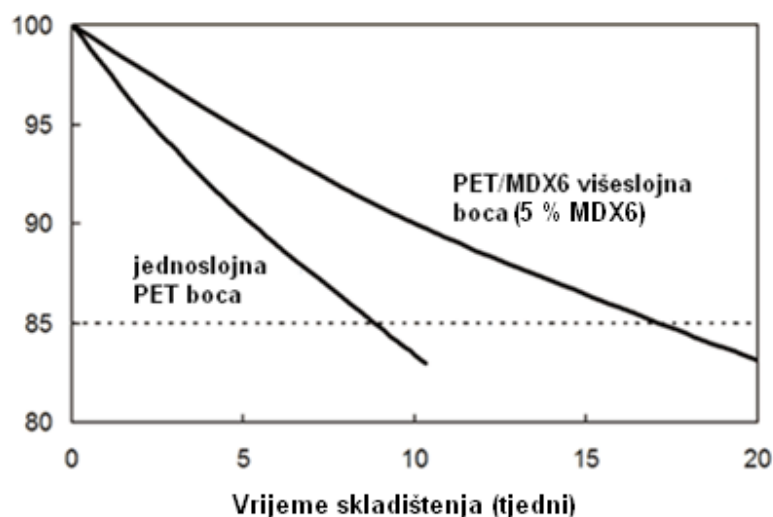
Slika 4.13. Aktivni barijerni sloj [28]

- 3) Konstrukcija višeslojne stijenke PET boce. Ovaj postupak se odvija tako da se već prilikom injekcijskog prešanja predoblika mlaznicama na sloj PET-a nanose barijerni slojevi te se na taj način daljnjom preradbom predoblika razvlačnim puhanjem dobivaju višeslojne boce (slika 4.16). Na taj način se izrađuju boce uglavnom s tri do pet slojeva.



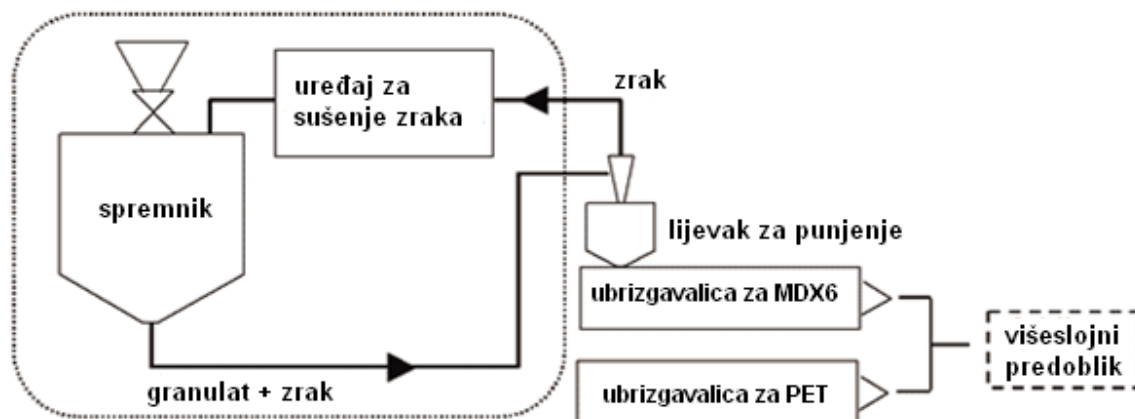
Slika 4.14. Prikaz prodora kisika kroz višeslojnu PET/poliamid-MXD6 bocu u odnosu na jednoslojnu PET bocu [29]

Kod konstrukcije višeslojne nepropusne boce kao barijerni materijali koriste se modificirani poliamid (MDX6) ili EVOH (etilen/vinil-alkohol) kopolimer. Time se postiže tri do pet puta veća barijernost u odnosu na čisti PET (slika 4.14 i 4.15).



Slika 4.15. Prikaz zadržavanja CO₂ (%) PET/poliamid-MXD6 višeslojne boce u odnosu na čisti PET [29]

Također postoje i postupci kojima je moguće apsorbere kisika ubaciti u višeslojne predoblike te se time još više povećava barijernost stijenke. U tu svrhu mogu se upotrijebiti PET kopolimeri koji reagiraju i vežu se na kisik. Isto tako to može biti smjesa PET-a i apsorbere kisika, te već spomenuti MDX6. Prema tome ovaj postupak može biti okarakteriziran kao aktivni ili pasivni, zavisno o upotrebljenom materijalu barijernih slojeva.

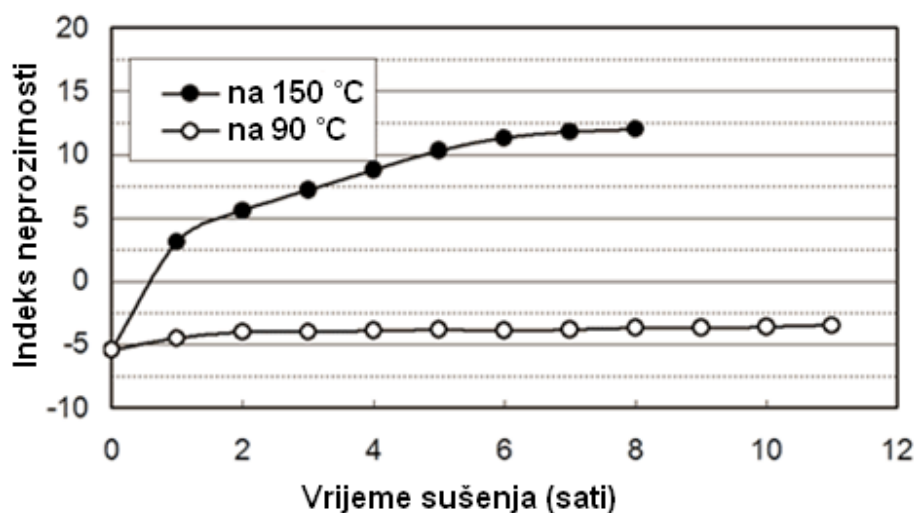


Slika 4.16. Prikaz izrade višeslojnog PET predoblika [29]

- 4) Postupak vanjskog oslojavanja PET boce. Vrlo tanak barijarni sloj, mase ne veće od 1,5 % ukupne mase cijele boce, nanosi se na stijenku PET boce s vanjske strane prskanjem ili umakanjem boce u barijarni materijal. Ovim postupkom moguće je povećati barijernost od dva pa do čak devet puta u odnosu na netretirani PET. Barijarni sloj također se može nanijeti mlaznicama već u fazi izradbe predoblika sekundarnom ubrizgavalicom. Nakon razvlačnog puhanja taj sekundarni sloj ima svojstva barijernosti. Drugi, alternativni, postupak je podtlačno oslojavanje boce, kojim se postiže povećanje barijernosti dva do tri puta. U tu svrhu kao barijarni materijal se primjenjuje SiO_x koji je nalik staklu.
- 5) Postupak unutarnjeg oslojavanja PET boce. Unutarnje oslojavanje se također može načiniti postupkom podtlačnog oslojavanja. Danas, za unutarnje oslojavanje se rabe tanki slojevi ugljikovodikovih smjesa ili to može biti već spomenuti SiO_x . Debljina ovog sloja kreće se u rasponu od 50 do 150 nm. Barijernost ovako oslojene PET boce povećava se do deset puta. Kako se radi o unutarnjem sloju, tj. sloj je u direktnom dodiru sa sadržajem ambalaže, ove boce podliježu strogim zakonima o neštetnosti po ljudsko zdravlje. [27]

Iz svega navedenog može se zaključiti da se najveća barijernost postiže postupkom podtlačnog unutarnjeg oslojavanja, a zatim slijedi postupak konstrukcije višeslojne PET boce. Naravno, izbor postupka povećanja barijernosti u prvom redu ovisi o namjeni boce, tj. o zahtjevima kojima se treba udovoljiti.

Za povećanje barijernosti kod svih ovih postupaka upotrebljavaju se materijali koji imaju bolja svojstva od PET-a na tom području. Međutim upotrebom takvih dodataka na osnovi ugljika gubi se na prozirnosti samih boca, koje postaju žučkasto-smeđe boje, te se mora odrediti gornja granica neprozirnosti. Indeks neprozirnosti je broj koji nam govori koliko se smanjila ili povećala prozirnost recikliranog PET-a u odnosu na izvorni neprerađeni PET (slika 4.17). Indeks neprozirnosti mjeri se uređajem koji se zove spektrofotometar. To svojstvo gubljenja prozirnosti nije smetnja kod običnih tamnožutih boca za pivo, no izrazito narušava izgled prozirnih boca. Ova granica se većinom određuje na osnovi proizvoda koji se pakira, tj. određena je od strane proizvođača sadržaja PET boce. [27]



Slika 4.17. Odnos između indeksa neprozirnosti i vremena sušenja izratka [29]

Isto tako s gledišta postojanosti i izdržljivosti barijernog sloja postoje određene slabosti kad je u pitanju postupak podtlačnog oslojavanja. Ovi izrazito tanki slojevi su vrlo tvrdi ali time i manje fleksibilni od stijenke načinjene iz čistog PET-a. Tako postoji mogućnost da barijerni sloj uslijed nekakvog opterećenja, kao što je tlak sadržaja u boci, jednostavno napukne i time smanji učinkovitost samog sloja. [27]

Također, kod višeslojnih boca postoji mogućnost da visoki parcijalni tlak CO₂ unutar sadržaja boce jednostavno rasloji (odvoji) pojedine barijerne slojeve od stijenke PET-boce. Kao rezultat ove pojave dolazi do potpunog narušavanja vizualnog izgleda same boce, pa čak i do stvaranja plinskih mjehurića između stijenke PET-a i barijernih slojeva. Prilikom otvaranja ovako oštećene boce može doći do nekontroliranog istjecanja (prskanja) sadržaja boce. [27]

Isto tako postoji i mogućnost oštećenja vanjskog sloja boce prilikom transporta i rukovanja samim proizvodom. Međutim ta oštećenja utječu samo na barijernost vanjski oslojavanih boca, te nema nikakvog utjecaja na barijernost unutarnjih slojeva boce. [27]

Upotreba smjese PET-a i poliamida ograničena je određenim propisima o pakiranju hrane što se tiče štetnosti direktnog dodira sadržaja ambalaže i same stijenke ambalaže. Ovi propisi su pogotovo rigorozni u područjima vrućeg punjenja i pakiranja alkoholnih pića. [27]

Čini se da jednoslojne barijerne PET boce s dodacima koji sprečavaju gubitak kisika i CO₂ postaju vrlo popularne u uporabi. Međutim, nema sumnje da je još uvijek daleko trenutak opće suglasnosti proizvođača koji je od ovih postupaka povećanja barijernosti najbolji. Kao što je već navedeno, svaki od ovih postupaka ima svoje izrazite prednosti i nedostatke, te još nije otkriven postupak koji bi objedinio sve prednosti a uklonio sve nedostatke.



Slika 4.18. PET boca poznatog belgijskog proizvođača piva [31]

Slijede neki primjeri postupaka povećanja barijernosti PET boca u ovisnosti o materijalu i metodi izrade barijernog sloja [11]:

1) Oslojavanje

- *BESTPET – (Barrier Enhanced Silica Treated PET)*

BESTPET je postupak vanjskog oslojavanja PET boce koji se temelji na PVD (e. Physical Vapour Deposition) prevlačenju (fizikalno napanje) silicijevim oksidom (SiO_x) primjenjujući visoki podtlak pod plazma uvjetima.

- *Glaskin- System*

Postupak vrlo sličan *BESTPET* postupku za vanjsko oslojavanje, međutim ovdje se tankim slojem silicijevog oksida oslojava unutarnja strana stijenka PET boce.

- Oslojavanje *PVDC*-om (polivinilden-kloridom)

Postupak također sličan *BESTPET* postupku, s tom razlikom da se sada kao barijerni sloj upotrebljava poli(vinilden-klorid). Ovaj postupak se upotrebljava kada je potrebna vrlo visoka nepropusnost PET boce i otpornost boce na vlagu. Poli(vinilden-klorid) je polimerni material bez okusa i mirisa, te kemijski ne reagira sa sadržajem ambalaže.

- *DLC - (Diamond Like Carbon)*

Postupak razrađen u Japanu kojim se ugljik strukturom nalik dijamantu nanosi na vanjsku ili unutarnju stranu stijenku PET boce. Pored toga što DLC ima odlična barijerna svojstva, također i štiti bocu od vanjskih površinskih oštećenja. Međutim veliki nedostatak je nemogućnost odvajanja DLC sloja od stijenke boce, te je time recikliranje takvih boca ograničeno.

- *ACTIS*

Postupak kojim se na unutarnju stranu stijenke PET boce nanosi amorfni ugljik koji ima zadovoljavajuća barijerna svojstva ali je vrlo osjetljiv na mehanička oštećenja.

- *Epoksidni amini*

Velika prednost pri upotrebi epoksidnih amina za barijerni materijal jest mogućnost odvajanja njihova sloja od stijenke PET boce pomoću aktivatora za vrijeme pranja PET boca tijekom recikliranja. Ovo je jedini postupak oslojavanja koji omogućuje recikliranje *od boce do boce* (slika 4.18).

2) Višeslojne boce

- *Poliamid - MDX6*

Najčešće upotrebljavani postupak kojim se povećava barijernost PET boca je konstrukcija troslojne boce čija se stijenka sastoji od dva vanjska sloja PET-a i unutrašnjeg sloja MDX6. Velike prednosti MDX6 su izrazito dobra prozirnost, te niska cijena.

- *EVOH (etilen/vinil-alkohol)*

EVOH ima bolja barijerna svojstva od poliamida MDX6, također ima vrlo dobru prozirnost i prihvatljiva mehanička svojstva. Nedostatak EVOH-a je upijanje vlage, te se zbog toga može koristiti samo u slučaju kada je PET boca izrađena od minimalno pet slojeva. Tu su u većini slučajeva PET boce načinjene od slojeva : PET / MDX6 / PET / EVOH / PET.

- *Kapljeviti kristalni polimeri (Liquid Crystal Polymers – LCP)*

Upotreba LCP-a je u biti kombinacija postupka konstrukcije višeslojnih boca i postupka miješanja PET-a s LCP-om. LCP se prvo miješa sa PET-om (15 % LCP-a), te se nakon toga dobivena mješavina koristi za unutarnje slojeve PET boce. Tijekom postupka razvlačnog puhanja LCP se biaksijalno orijentira, te oblikuje mikrostrukturu nalik na pahuljice. Ovakva pahuljasta struktura ima efek labirinta za permeabilnost plinova, te tako sprečava njihov prolaz kroz stijenku boce. Kako LCP ne smije doći u neposredni dodir sa sadržajem boce, slojevi LCP-a se smiju koristiti samo kao unutarnji barijerni sloj višeslojne boce, tj. između slojeva PET-a. Nedostatak uporabe LCP-a kao barijernog sloja očituje se u njegovoj neprozirnosti, te se ne može upotrebljavati kod boca koje moraju imati visoku transparentnost (prozirnost).

Različiti barijerni materijali posjeduju i različite vrijednosti nepropusnosti, odnosno propusnosti na CO₂ i O₂, a te su vrijednosti prikazane u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Propusnost različitih barijernih materijala PET boca [11]

	Propusnost CO₂ [cm ³ · mm/(m ² · d· bar)]	Propusnost O₂ [cm ³ · mm/(m ² · d· bar)]
PET	16	4
OPET	8	2
PEN	2	0,5
PVDC	0,05	0,03
EVOH	0,05	0,01
SiO₂	0,01	0,002

4.3.4. Budućnost PET-a u industriji piva

Postoji mnogo razloga zašto je bolji izbor za pakiranje pića PET, a ne staklo. Neke smo već naveli, a jedna očita prednost je težina same ambalaže. Tako stoji podatak da jedna PET boca u prosjeku teži samo jednu sedminu mase ekvivalentne staklene boce. Taj podatak je vrlo bitan u pogledu troškova transporta samog proizvoda ali i troškova izrade ambalaže. [23]

Iako pakiranje piva u boce nije novost, tek danas se u zadnje vrijeme uspjelo udovoljiti svim zahtjevima, kako kupaca proizvoda, tako i strogim propisima o kvaliteti samih proizvođača piva. [31]

Tu je postojao i već spomenuti problem barijernosti ambalaže, a time i upitnost kvalitete samog proizvoda. Međutim pivo u PET bocama ostao je veliki izazov za industriju PET ambalaže. Kako je pivo vrlo osjetljiv proizvod s visokom koncentracijom CO₂, a isto tako se moralo spriječiti prodiranje kisika u njegov sadržaj, jako važno je bilo postići što je moguće višu razinu barijernosti (nepropusnosti) boce za ta dva plina. Razvoj barijernih slojeva još više je zakomplicirala široka paleta okusa raznih proizvođača piva, tako da je svaki od njih imao neke svoje individualne zahtjeve na ambalažu. Na primjer, pojedine vrste piva imaju sasvim određeni proces oksidacije i dozrijevanja u bocama da bi se postigla željena aroma, pa je potpuna nepropusnost za kisik bila čak i nepoželjna. Znači morala se pronaći neka ravnoteža, tj. točno određeni stupanj nepropusnosti. Međutim velike prednosti PET-a u odnosu na staklo (nelomljivost, težina, funkcionalnost, cijena, itd.) natjerale su proizvođače da se posvete ideji punjenja piva u PET boce. [31]

Potpuno novi pogled na pakiranje piva u PET ambalažu donio je Jan Noragen Rasmussen iz tvrtke *Carlsberg* koji je prezentirao najnoviju inovaciju svoje tvrtke – veliki PET spremnik volumena od 5 i 20 litara, u kompletu s aparatima za doziranje (točenje). Ako se zna da su postojeći metalni spremnici većeg volumena za pakiranje piva teški i prazni, te kad se na to nadoda još dvadesetak kilograma piva dolazi se do prilično velike mase. Zbog toga bi ovi PET spremnici mogli vrlo brzo postati hit na tržištu piva. [27]



Slika 4.19. PET spremnik za pivo (5 L) sa priključnom aparaturom za doziranje [27]

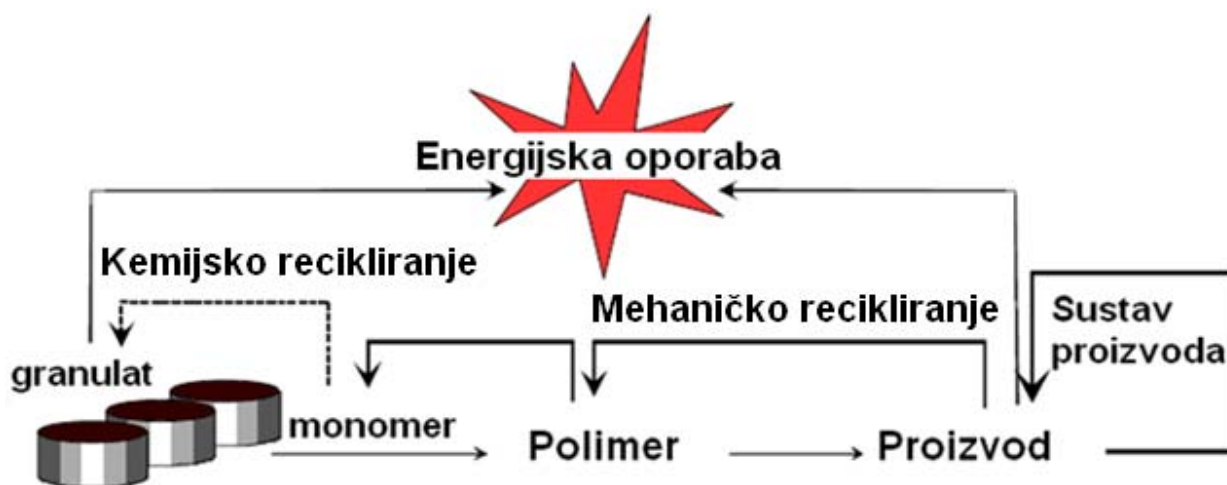
5. RECIKLIRANJE OTPADNIH PET BOCA

Jedno od osnovnih prednosti PET-a kao ambalažnog materijala je mogućnost uporabe. Koliko je poznato, prvi postupak za recikliranje PET boca razvijen je 1976. u tvrtki *St. Jude Polymers*. PET je materijal kojeg je najlakše oporabiti u usporedbi s ostalim plastičnim materijalima, te je time i uporaba PET-a najrasprostranjenija u industriji uporabe plastičnih materijala. Budući da je danas u ljudskoj svijesti ekološki aspekt vrlo bitan, ova činjenica može biti vrlo važna za odabir proizvoda koji je zapakiran u PET ambalažu. Također za uporabu PET-a vrlo je bitna i europska legislativa. Tako npr. Smjernice o ambalažnom otpadu iz 1994. nalažu da se oporabljuje najmanje 20 % plastičnog ambalažnog materijala. [5]

U Republici Hrvatskoj ne postoji niti jedna tvornica koja bi radila potpuno *od boce do boce* recikliranje barijernih višeslojnih PET boca. Takve se iskorištene PET boce sakupljaju, skidaju im se čepovi i naljepnice, razvrstavaju po boji, te odvaja barijerni sloj ako postoji. Tako razvrstane boce se baliraju, skladište i prodaju drugim europskim tvornicama koje ih recikliraju. Ipak kod nas postoje tri tvrtke koje oporabljuju jednoslojne PET boce. Uz već spomenutu tvrtku *BBS d.o.o.* tu je još tvrtka *Drava International* iz Osijeka, te tvrtka *Brković* iz Samobora. [5]

PET se može oporabiti trima različitim skupinama postupaka:

- 1) mehaničkim recikliranjem,
- 2) kemijskim recikliranjem,
- 3) energijskom uporabom.



Slika 5.1. Mogućnosti uporabe PET ambalaže [11]

5.1. Nova postignuća u pogledu uporabe PET boca

5.1.1. Recikliranje otpadnog PET-a postupkom *od boce do boce*

Poboljšavanjem svojstava PET boca u jednom smjeru značilo je veće probleme u drugom velikom zahtjevu kad je u pitanju plastična ambalaža, tj. mogućnost uporabe. Različite vrste materijala barijernih slojeva, različite boje i nijanse boja koje su zahtjevali proizvođači piva uvelike je otežalo recikliranje same ambalaže. Začudo, ovaj problem je postao znatno izraženiji posljednjih godina otkako se ide u smjeru mogućnosti postupka *od boce do boce*. Ovu vrstu recikliranja karakterizira svojstvo izrade nove boce od reciklata iskorištene boce sa što manje dodatnih operacija. [31]



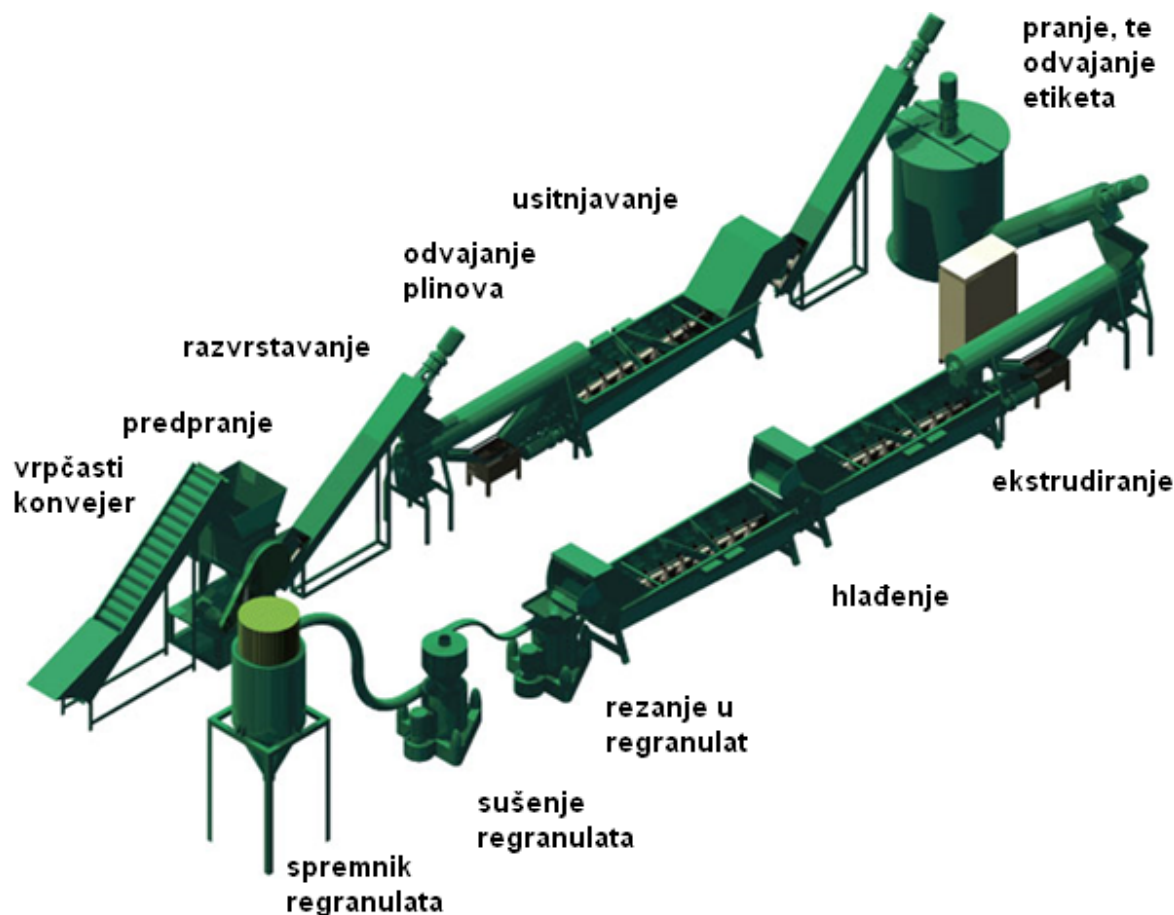
Slika 5.2 Postupak recikliranja *od boce do boce* [32]

U biti osnova *od boce do boce recikliranja* je postupak polikondenzacije u čvrstom stanju (e. Solid State Polycondensation, SSP), tj. SSP postrojenje u sklopu *od boce do boce* sustava za recikliranje PET boca. Sve do nedavno bilo je potrebno vrlo opsežno razvrstavanje PET ambalaže po materijalu i bojama u reciklažnim pogonima da bi se dobilo što kvalitetniji reciklirani materijal za ponovnu upotrebu. To se međutim promijenilo razvojem postupkom recikliranja *od boce do boce*. [32]

Postupkom recikliranja od boce do boce svojstva dobivenog PET regranulata gotovo se ne razlikuju od čistog neprerađivanog PET granulata, čime ovaj postupak recikliranja dobiva sasvim novu dimenziju. Ipak, prilikom izrade novih boca preporuka je da se u čisti neprerađeni PET dodaje do 25 % oporabljenog PET-a.

Glavne značajke ovog postupka recikliranja su [33] :

- brzina procesa
- visok stupanj preciznosti postupka usitnjavanja PET otpada – selektivno usitnjavanje
- manja potrošnja energije
- niži troškovi opreme – nema uporabe kemijskih sredstava
- kvalitetniji proces recikliranja – jedinstveni sustav kontrole kvalitete.



Slika 3.7. Prikaz linije za recikliranje PET boca postupkom *od boce do boce* [13]

5.1.2. SSP postupak

Do sada se većina iskorištene PET ambalaže, pa tako i boca, pretvarala mljevenjem u vlakna za koja međutim u Europi postoji vrlo ograničeno tržište. Nakon što je francuska tvrtka *Amtcor* počela s recikliranjem PET boca u svrhu izrade novih PET boca od reciklata PET-a dobiveno je znatno veće tržište za oporabni PET. Ovo je uveliko pomoglo razvoju tržišta PET boca, kao i općenito uporabe PET-a kao ambalažnog materijala. *Amtcor* je jedna od vodećih svjetskih tvornica za recikliranje PET boca. Ima kapacitet proizvodnje od 24 000 tona recikliranog granulata od 30 000 tona iskorištenih PET boca, što je ekvivalent otprilike 700

milijuna PET boca. Oko 17 000 tona ovako oporabljene materijala može se ponovno upotrijebiti za izradu ambalaže hrane i piće (*Amcor SuperCycle* postupak), a 7 000 tona za ambalažu nejestivih proizvoda (*Amcor NyCycle* postupak). [31]

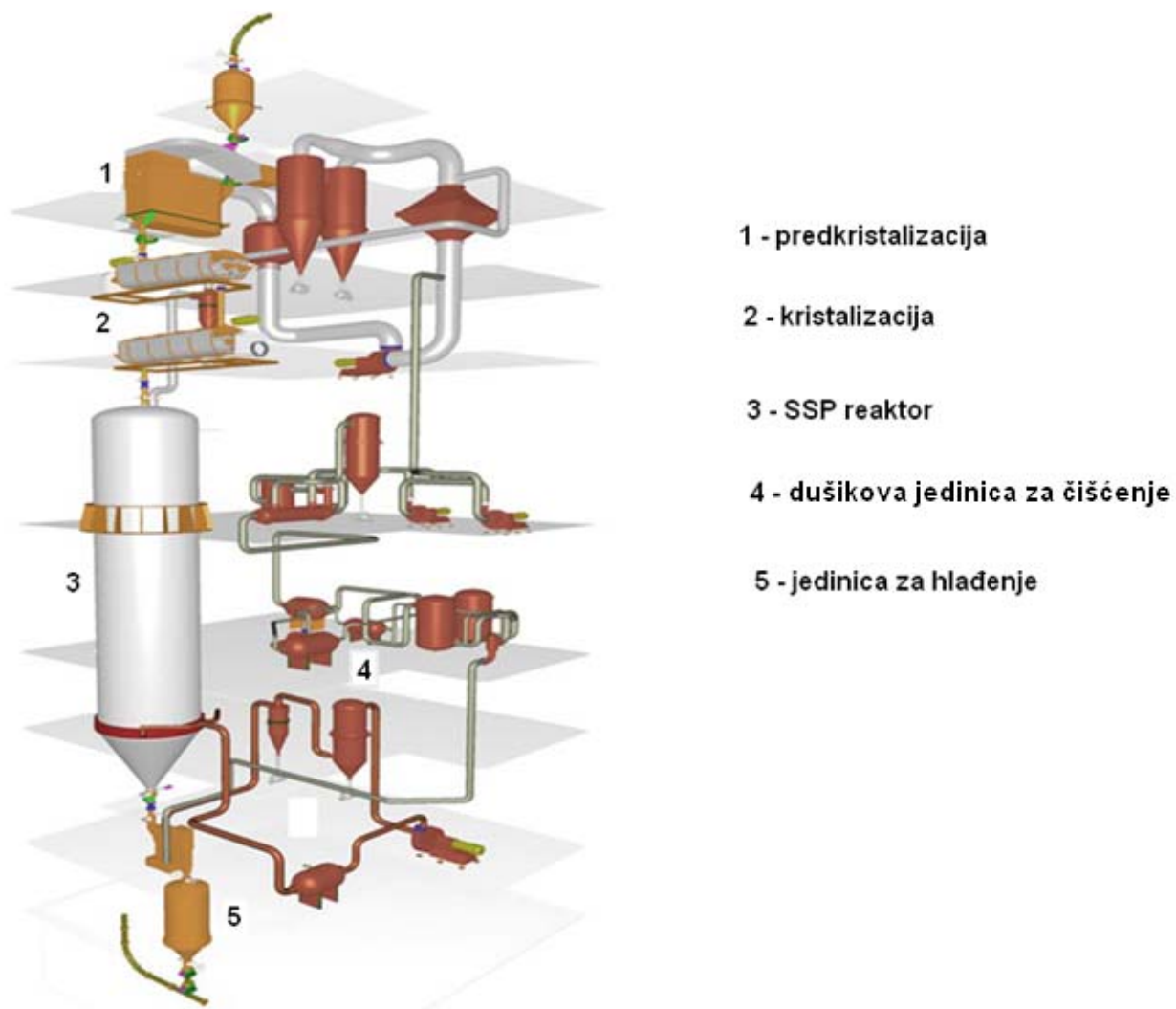


Slika 5.3. Skladišteni reciklat PET-a [32]

Međutim, uvijek će biti novih izazova u industriji recikliranja PET-a. Trenutno, jedan od problema koji se javlja kod uporabe EVOH-a kao barijernog materijala kod višeslojnih boca, jest mogućnost degradacije boje recikliranog granulata. Ova pojava je posljedica oksidacije tijekom ekstrudiranja. Za sada se takav reciklat upotrebljava za ambalažu nejestivih proizvoda i kod pakiranja proizvoda kod kojih boja ambalaže nije od posebne važnosti. [31]

Proizvodni sustav (SSP sustav) koji je zaslužan za ova dostignuća je rezultat suradnje tvrtki *Amcor Pet Packaging* i *Bühler Tehnology Group*. Prvi ovakav sustav u svijetu, vrijedan 18 milijuna eura, omogućio je ovim tvrtkama da utrostruče proizvodne kapacitete uz bitno sniženje proizvodnih troškova.

Amcor SuperCycle postupak *od boce do boce* objedinjuje dosad dvije zasebne faze uporabe u jedan kontinuirani proces. Prvo se u cilindričnom ekstruderu mljevina PET-a suši i čisti od krutih organskih tvari. Nakon toga se izvodi odvajanje plinova iz PET-a u čvrstom stanju pomoću 12 rotirajućih elisa koje se nalaze u ekstruderu. Potom se materijal tali, te se izvodi otplinjavanje u rastaljenoj fazi. Time se PET čisti i od bilo kakvih kapljevitih organskih tvari. Zatim takva taljevina PET-a prolazi kroz filter. Time se onemogućuje prisutnost bilo kakvih čvrstih nečistoća u mješavini. Nakon što je izvedeno potpuno čišćenje, PET taljevina se granulira i uvodi u SSP postrojenje. Time započinje druga faza recikliranja. U tom postrojenju granulirani PET se suši i kontinuirano kristalizira, te polikondezacijom u čvrstom stanju dostiže svojstva čistog, izvornog PET-a. Objedinjenjem procesa čišćenja od organskih tvari i SSP-a dobiva se puno bolja iskoristivost postupka recikliranja, te sniženje troškova recikliranja. Kako se cijeli postupak odvija samo uz prisustvo topline, tj. nema uporabe nikakvih kemijskih sredstava, postupak je potpuno neškodljiv po okolinu, što je vrlo važna karakteristika. [32]



Slika 5.4. Shematski prikaz SSP postupka [32]

SSP proces sastoji se od pet osnovnih operacija (slika 5.4) :

- predkristalizacije
- kristalizacije
- SSP reakcije u reaktoru
- pročišćavanja u dušikovoj jedinici
- hlađenja reciklata PET-a.

SSP postupak provodi se u potpuno kontroliranoj atmosferi dušika. Time se postiže izrazito visoka čistoća reciklata, te kako je već napomenuto svojstva takvog reciklata PET-a gotovo da se i ne razlikuju od čistog, izvornog PET-a. [32]

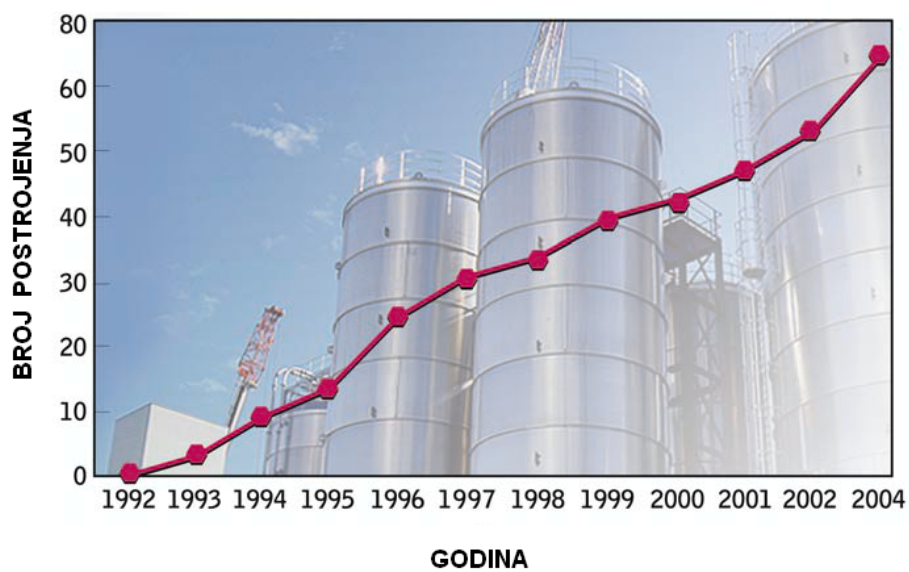


Slika 5.5. Prikaz postavljanja SSP reaktora u SSP postrojenje [32]

Danas su sustavi za uporabu PET ambalaže toliko sofisticirani da se ustvari industrija i tehnika uporabe PET-a razvija brže i od samog materijala. Tako se bez ikakvih problema mogu uporabiti sve vrste PET boca, bez obzira na postupke izrade (višeslojna konstrukcija, oslojavanje, smjese itd.) i na boju. Tehnika je toliko napredovala da je sada nepotrebno čak i razvrstavanje boca prije same uporabe. Ako se zna da je razvrstavanje najdugotrajnija i najskuplja operacija tijekom recikliranja onda je jasan i ekonomski utjecaj napretka tehnike na sam postupak recikliranja. [32]



Slika 5.6 .Tvornica za recikliranje PET-a [32]



Slika 5.7. Prikaz broja instaliranih SSP pogona u razdoblju od 1992. do 2004. [32]

Možda je najveći problem što se tiče recikliranja PET boca u početku bilo sakupljanje iskorištene ambalaže te njezin prihvata unutar same tvrtke koja se bavi recikliranjem. Prvi

problem je riješen zakonom o naknadi za povrat PET ambalaže, dok je problem skladištenja takvog „ otpada “ uvijek prisutan, te se rješava optimizacijom samog postupka recikliranja. Time se sprečava nagomilavanje iskorištene PET ambalaže unutar skladišnih prostora same tvrtke.



Slika 5.8. Prikaz životnog vijeka jedne PET boce za pivo [31]



Slika 5.9. Prikaz po boji razvrstane PET mljevine [34]

6. PRAKTIČNI DIO DIPLOMSKOG ZADATKA

6.1. Uvod

Kako u Republici Hrvatskoj ne postoji niti jedna tvrtka koja se bavi izradom ili ispitivanjem svojstava barijernih PET boca bio je veliki problem pronaći mjesto na kojem bi odradio praktični dio diplomskog zadatka. Postoji oprema za ispitivanje nepropusnosti folija na Prehrambeno-biotehnološkom, međutim nemaju mogućnost ispitivanja zakrivljenih površina.

Praktični dio diplomskog zadatka odradio sam u tvrtki *BBS d.o.o.* iz Podruta u blizini Novog Marofa koja se bavi recikliranjem PET boca. Djelatnost ove tvrtke donekle je povezana s temom mog diplomskog zadatka, iako rade ispitivanja vezana samo uz jednoslojne PET boce koje nemaju svojstvo nepropusnosti.

Moj zadatak je bio da se upoznam sa cijelokupnim postrojenjem za recikliranje spomenute tvrtke. Tako sam iz prve ruke mogao promatrati postupak recikliranja *od boce do boce*. Također sam sudjelovao u ispitivanju svojstava predoblika načinjenih od mješavine reciklata PET-a i izvornog PET-a. Kako oni ne izvode ispitivanja vezana uz gotove PET boce za pakiranje piva jedan dio praktičnog rada odradio sam na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, na Katedri za preradbu polimera.

6.2. Opis tvrtke BBS d.o.o. [35]

Prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalažnoga otpada postala je prepoznatljiva zainteresiranim u Hrvatskoj te dijelu jugoistočne i srednje Europe. Zaokruženim sustavom recikliranja otpadne PET ambalaže, tvornica je primjer iskorištavanja plastičnog otpada kao sirovine. Projekt oporabe započet je 2003. godine, a tvrtka trenutačno zapošljava 150 radnika. Tvrtka *BBS d.o.o.* (slika 6.1) bavi se recikliranjem iskorištene plastične ambalaže, ponajprije PET ambalaže.



Slika 6.1. Tvornica za oporabu PET ambalaže tvrtke BBS d.o.o.

U pogonima tvrtke obavlja se prihvat plastične ambalaže iz svih dijelova zemlje. Hrvatskoj se na godinu proizvede i uveze oko 15 000 tona PET ambalaže, pri čemu se otprilike polovina te količine reciklira u pogonima tvrtke *BBS d.o.o.* Dio plastične ambalaže koji se ne može preraditi u vlastitom pogonu, nakon razvrstavanja se proslijeđuje kupcima, dok se PET ambalaža prerađuje u procesu *od boce do boce*.

Nakon prijvata i razvrstavanja od ostalih vrsta plastike (slika 6.2), PET ambalaža dobavlja se liniji za pranje i mljevenje. Dobivena mljevina (PET pahuljice) dobavlja se liniji za regranuliranje, pri čemu nastaje PET regranulat. On se upotrebljava za izradu pripremak

različitih težina. Iz predoblika, priprema, puhanjem se dobivaju boce. Na taj način zaokružen je ciklus *od boce do boce*. Dio PET mljevine i PET regranulata kao materijal se prodaje za daljnju preradbu drugim kupcima (80 % se izvozi).



Slika 6.2. Prihvat i razvrstavanje plastične ambalaže

Sva dopremljena ambalaža skladišti se na otvorenom skladištu u rasutom stanju ili isprešana u bale. Ambalaža se viličarima doprema do transportnih traka linije za razvrstavanje. Tu se ručno izdvajaju pojedine vrste plastične ambalaže te odvajaju u zasebne silose. Plastična se ambalaža razvrstava (slika 6.3) na onu načinjenu od polipropilena (PP), polistirena (PS), polietilena visoke gustoće (PE-HD), polietilena niske gustoće (PE-LD) te na onu načinjenu od ostale plastike. PET boce razvrstavaju se po boji na prozirne, plave, zelene i ostale PET boce.



Slika 6.3. Prikaz postupka razvrstavanja plastične ambalaže

Iz silosa se sva razvrstana plastika (PP, PS, PE-HD, PE-LD, PET pivske boce te boce za mliječne proizvode i ostala plastika), osim PET boca za napitke, transportnim trakama odvodi na baliranje, a PET boce odlaze na liniju za pranje i mljevenje.



Slika 6.4. Postrojenje talijanske tvrtke Sorema

Razvrstane PET boce transportnom se trakom odvođe od silosa prema ulaznom lijevku linije za pranje i mljevenje PET boca. U prvom se dijelu pogona perforirane boce peru uz izdvajanje etiketa i ostalog materijala koji nije PET. Oprani materijal dodatno se razvrstava kako bi se izdvojile PVC boce i boce s PVC etiketama. Boce s čepovima, ali bez etiketa, nakon toga se melju. Dobivena PET mljevina boca i čepova ide u taložnicu, gdje se PET mljevina odvaja od čepova. Kako je PET mljevina više gustoće nego voda, a čepovi su izrađeni od polipropilena i polietilena čija je gustoća niža od gustoće vode, ona pada na dno taložnice, a mljevina čepova ispliva na površinu i prelijeva se u vibracijsko sito, gdje se ocijedi od vode. PET mljevina s dna taložnice zatim se intenzivno pere te slijede: ispiranje, sušenje i spremanje u velike vreće. Slika 6.4 prikazuje postrojenje Sorema, te mljevinu proizvedenu od PET boca različitih boja.

PET mljevina se kontinuirano pužnim transporterom unosi u sušnik na kontinuirano sušenje, dalje u podtlačni kristalizator te se zatim zagrijava u ekstruderu na potrebnu temperaturu taljevine od 280 °C. Rastaljeni materijal u obliku rezanaca se hladi i odvodi do rotacijskog noža, gdje se izrezuje u granule koje se zatim kristalizira. Dobiveni PET regranulat zatim se sprema u velike vreće. Slika 6. Prikazuje liniju za regranuliranje, te PET regranulat proizveden od nekoliko vrsta PET mljevina.



Slika 6.5. Linija za regranuliranje

Regranulat se djelomično koristi za proizvodnju priprema (20 % proizvodnje), a ostatak se izvozi u zemlje Europske unije.

U pogonima tvrtke *BBS d.o.o.* nalaze se dva postrojenja za izradu predoblika *PPS 48/72* talijanske tvrtke *SIPA* (slika 6.6).



Slika 6.6. Postrojenje za izradu predoblika

PET regranulat se od linije za regranuliranje doprema do prihvatnih lijevaka linije za izradu predoblika PET boca, gdje se miješa sa svježim granulatom i pigmentom. Ta se smjesa nakon sušenja dovodi do pužnoga vijka ubrizgavalice. Rastaljeni se i homogenizirani materijal ubrizgava u kalupe temperirane vodom. Gotovi se predoblaci prenose na liniju za hlađenje, pakiraju i otpremaju u skladište gotovih proizvoda. Slika 6.5 prikazuje postrojenje za izradu predoblika, te predoblake različitih dimenzija i boja.

Puhanje PET boca različitih volumena radi provjeravanja ispravnosti PET predoblika provodi se na puhalici *SF 2/1* talijanske tvrtke *SIPA* (slika 6.7).



Slika 6.7. Puhalica SF 2/1 talijanske tvrtke SIPA

Kako tijekom proizvodnje PET mljevine nastaju velike količine otpadne vode, tvrtka ima vlastiti uređaj za obradu otpadnih voda (fizikalno-kemijsko-biološki uz ozonizaciju), čime pridonosi očuvanju prirodnih resursa i zaštiti okoliša.

U sklopu tvrtke je laboratorij koji se bavi kontrolom kvalitete proizvoda, kontrolom kvalitete ulazne sirovine te parametara tehnološkog procesa. Laboratorij je opremljen vrlo modernom opremom za ispitivanje svojstava PET mljevine, regranulata, predoblika i boca, tako da se u svakom trenutku u tijeku proizvodnje može provjeriti kvaliteta navedenih proizvoda.



Slika 6.8. Laboratorij tvrtke BBS d.o.o.

Nažalost u sklopu tvrtke ne postoji oprema za ispitivanje nepropusnosti PET boca za pivo. Čak nemaju niti mogućnosti uporabe takvih višeslojnih PET boca (postoji samo uporaba jednoslojnih PET boca). Ipak u sustav sakupljanja otpadnih boca zaprimaju se i višeslojne PET boce za pivo. Nakon što se očiste od organskih tvari zagriju se na 200 °C u svrhu odvajanja barijernog poliamidnog sloja. Naime, poliamid ima niže talište od PET-a te se on na 200 °C jednostavno sam odlijepi od PET sloja. Tako odvojeni slojevi se zasebno prerađuju u granulat, te se izvoze u zemlje Europske Unije. PET dobiven od barijernih boca ne reciklira se postupkom *od boce do boce* zbog toga što takvi slojevi često mogu imati u sebi i apsorbere kisika. Kako u *BBS d.o.o.* ne postoji oprema za otkrivanje apsorbere u slojevima PET-a takav PET se jednostavno prodaje drugim tvrtkama u Europi koje imaju potrebnu opremu.

6.3. Laboratorijsko ispitivanje kvalitete mljevine

Ispitivanje je napravljeno u Laboratoriju za ispitivanje kvalitete tvrtke *BBS d.o.o.* na pripadajućoj opremi.

U cilju ustanovljavanja kvalitete mljevine nakon razvrstavanja i pranja načinjena su dva pokusa. U prvom slučaju uzet je uzorak rabljenih boca koji se smatra dobrim, što podrazumijeva uobičajene rabljene PET boce koje su sakupljene putem sabirališta, dakle nisu bile u struji ostalog kućnog otpada (slika 6.9).



Slika 6.9. Rabljene PET boce odvojeno sakupljene

U drugom slučaju uzete su boce koje su bile u struji kućnog otpada, djelomično su nagorene i značajno onečišćene zemljom i ostalim nečistoćama (slika 6.10).



Slika 6.10. Jako onečišćene i degradirane PET boce

Nakon prvog prolaska kroz liniju za pranje i mljevenje rabljenih PET boca ispitana je kvaliteta mljevine. Potom je ta mljevina još jednom prošla kroz liniju za pranje nakon čega je ponovno ispitana kvaliteta tako dobivene mljevine.

Rezultati ispitivanja kvalitete mljevine dobivenog iz uzorka prikazanog na slici 6.9 dani su u tablici 6.1, dok su rezultati ispitivanja kvalitete mljevenca dobivenog iz uzorka prikazanog na slici 6.10 nakon prvog pranja prikazani u tablici 6.2, a nakon drugog pranja u tablici 6.3.

Tablica 6.1. Kvaliteta mljevine od PET boca sakupljenih u odvojenom sustavu

SVOJSTVO	REZULTAT	METODA	MAX. DOZVOLJENE VRIJEDNOSTI
Gustoća	374,9 g/dm ²	interna metoda	IA klasa 325-400
Zaostale nečistoće		metoda prWI 249547:200 4	IA klasa
– obojena mljevina	0 ppm		500
– pvc	0 ppm		30
– polioelefini	0 ppm		50
– ostali plastični	0 ppm		50
– ostali neplastični	0 ppm		20
– višeslojni	0,0961 %		
– nečista mljevina	0,0000 %		
– ljepilo	0,0000 %		
Ocjena boje nakon spaljivanja pri 220 °C	5	interna metoda	max 5
Zaostale alkalije	7,451 pH	metoda prWI 249547:200 4	7±0,5
Udio vlage	0,4515 %	ISO 15512:2003	0,70 %
Razdioba veličine mljevenca			IA klasa
– <1 mm	00,07 %	prWI 249547:200 4	<1mm≤0,3 %
– 1-8 mm	98,93 %		
– 8-12 mm	01,73 %		
– >12,5 mm	00,00 %		>10 mm<5 %
Intrizična viskoznost	0,790 dl/g		
OCJENA KVALITETE IA			

Tablica 6.2. Kvaliteta mljevine od PET boca sakupljenih s komunalnim otpadom nakon prvog pranja

SVOJSTVO	REZULTAT	METODA	MAX. DOZVOLJENE VRIJEDNOSTI
Gustoća	373,9 g/dm ²	interna metoda	IA klasa 325-400
Zaostale nečistoće		metoda prWI 249547:2004	IA klasa
– obojena mljevina	0 ppm		500
– pvc	300 ppm		30
– poliolefini	881 ppm		50
– ostali plastični	0 ppm		50
– ostali neplastični	38 ppm		20
– višeslojni	2,117 %		
– nečista mljevina	0,273 %		
– ljepilo	0,000 %		
Ocjena boje nakon spaljivanja pri 220 °C	6	interna metoda	max 5
Zaostale alkalije	7,454 pH	metoda prWI 249547:2004	7±0,5
Udio vlage	0,8486 %	ISO 15512:2003	0,70 %
Razdioba veličine mljevenca			IA klasa
– <1 mm	0,07 %	prWI 249547:2004	<1mm≤0,3 %
– 1-8 mm	99,60 %		
– 8-12 mm	0,33 %		>10 mm<5 %
– >12,5 mm	0,00 %		
Intrizična viskoznost	0,755 dl/g		
OCJENA KVALITETE IV			

Tablica 6.3. Kvaliteta mljevine od PET boca sakupljenih s komunalnim otpadom nakon drugog pranja

SVOJSTVO	REZULTAT	METODA	MAX. DOZVOLJENE VRIJEDNOSTI
Gustoća	326,7 g/dm ²	interna metoda	IA klasa 325-400
Zaostale nečistoće		metoda prWI 249547:2004	IA klasa
– obojena mljevina	0 ppm		500
– pvc	0 ppm		30
– polioelefini	0 ppm		50
– ostali plastični	0 ppm		50
– ostali neplastični	0 ppm		20
– višeslojni	0,402 %		
– nečista mljevina	0,000 %		
– ljepilo	0,000 %		
Ocjena boje nakon spaljivanja pri 220 °C	4	interna metoda	max 5
Zaostale alkalije	7,162 pH	metoda prWI 249547:2004	7±0,5
Udio vlage	0,3803 %	ISO 15512:2003	0,70 %
Razdioba veličine mljevenca			IA klasa
– <1 mm	00,07 %	prWI 249547:2004	<1mm≤0,3 %
– 1-8 mm	98,20 %		
– 8-12 mm	01,73 %		
– >12,5 mm	00,00 %		>10 mm<5 %
Intrizična viskoznost	0,722 dl/g		
OCJENA KVALITETE IA			

Tablica 6.4. Granične vrijednosti svojstava za razvrstavanje PET regenerata u klase kvalitete

PET regenerat	I. klasa	II. klasa	III. klasa	IV. klasa
Obojena mljevina	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	> 2000 ppm
PVC	50 ppm	100 ppm	200 ppm	> 200 ppm
Poliolefini	50 ppm	100 ppm	200 ppm	> 200 ppm
Ostali plastični	50 ppm	100 ppm	200 ppm	> 200 ppm
Ostali neplastični	20 ppm	40 ppm	80 ppm	> 80 ppm

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da od PET boca odvojeno sakupljenih već nakon prvog pranja može dobiti zadovoljavajuća kvaliteta PET regranulata, dok se od sakupljenih PET boca iz komunalnog otpada zadovoljavajuća kvaliteta regranulata dobiva nakon dva pranja.

6.4. Ispitivanje debljine stijenke i koncentričnosti predoblika

Mjeri se debljina predoblika i njegova koncentričnost, tj. odstupanje od koncentričnosti, te se uzimaju maksimalne, minimalne i srednje vrijednosti (tablica 6.5). Potom se te vrijednosti uspoređuju s minimalnim i maksimalnim dopuštenim vrijednostima, te donosi zaključak o kvaliteti izrađenih predoblika.



Slika 6.11. Predoblik smeđe boje i mase od 52 g

Tablica 6.5. Prikaz izmjerenih dimenzija predoblika

BBS d.o.o.

Prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže

LINIJA: SIPA

Obrazac: BBS-LAB-002 verzija B str.1/1 09.05.2006

Laboratorijska dokumentacija

ISPITIVANJE DEBLJINE I KONCENTRIČNOSTI PREDOBLIKA

Datum:07.09.2008.

Vrijeme:21:30

Vrsta proizvoda:p5275s00

Vrsta granulata:jade

Uzorkovao:

LOT:

Boja:

% regranulata:

Lot regranulata:

Horvatić

proba

smeđe

red. br.	DEBLJINA STIJENKE			SRED. VRIJED.	DEBLJINA PRIJELAZA		
	I	II	III		MAX	MIN	REZULTAT
1.	3,970	4,020	3,970	3,987	4,005	3,955	0,050
2.	3,965	4,080	4,025	4,023	4,040	3,905	0,135
3.	4,035	4,005	4,020	4,020	4,025	3,970	0,055
4.	4,010	3,995	4,000	4,002	4,020	3,965	0,055
5.	3,980	4,025	3,980	3,995	4,030	3,960	0,070
6.	3,970	4,010	3,965	3,982	4,085	3,940	0,145
7.	3,965	3,995	4,000	3,987	4,085	3,965	0,120
8.	4,010	4,055	4,025	4,030	4,080	3,980	0,100
9.	3,990	4,010	4,020	4,007	4,030	3,990	0,040
10.	4,035	4,010	4,025	4,023	4,070	3,950	0,120
11.	4,005	3,995	3,990	3,997	4,070	4,010	0,060
12.	4,005	4,000	4,025	4,010	3,990	3,935	0,055
13.	3,955	3,990	4,045	3,997	4,095	4,050	0,045
14.	4,050	3,970	4,020	4,013	4,130	3,885	0,245
15.	3,985	3,990	3,990	3,988	4,065	3,970	0,095
16.	4,020	4,015	4,000	4,012	3,995	3,965	0,030
17.	3,975	4,030	4,015	4,007	4,075	4,020	0,055
18.	4,000	3,965	4,005	3,990	4,025	3,920	0,105
19.	4,020	4,055	3,920	3,998	4,220	3,880	0,340

6.5. Laboratorijsko ispitivanje predoblika

Ispitivanje je provedeno na predobliku mase 52 g smeđe boje koji je načinjen iz reciklata PET boca za pivo (slika 6.13). Mjerene su dimenzije predoblika, te uspoređivane s dopuštenim odstupanjima (tablica 6.6). Time se mogao donijeti generalni zaključak o kvaliteti cijele serije izrađenih predoblika.

Tablica 6.6. Izvještaj o laboratorijskom ispitivanju predoblika

BBS d.o.o.				
IZVJEŠTAJ O LABORATORIJSKOM ISPITIVANJU PREDOBLIKA				
	PREDOBLIK 52 g			
ANALIZA BR.:	11001/08		BOJA:	smeđe
NAZIV PROIZVODA:	p5275s00		ANALITIČAR:	Ban, Šumečki
DATUM PROIZVODNJE:	07.09.2008.		RADNI NALOG:	
VRSTA GRANULATA	jade		% REGRANULATA	0
			BROJ LOTA:	proba
DUŽINA PREDOBLIKA				
			NAZIVNA VRIJEDNOST	DOZVOLJENO ODSTUPANJE
DUŽINA PREDOBLIKA (mm)	149,53	INTERNA METODA	148,5	±1,5 mm
MASA PREDOBLIKA				
MASA PREDOBLIKA (g)	51,69	INTERNA METODA	52,0	±0,5 g
DEBLJINA STJENKE PREDOBLIKA				
DEBLJINA STJENKE PREDOBLIKA (mm)	4,003	INTERNA METODA	4,04	
OKOMICA PREDOBLIKA				
OKOMICA PREDOBLIKA (mm)	0,897	INTERNA METODA		max. 1,52 mm
KONCENTRIČNOST PREDOBLIKA				
KONCENTRIČNOST PREDOBLIKA (mm)	0,096	INTERNA METODA		max. 0,15 mm
DULJINA DIJELA ZA INJEKTIRANJE				
DULJINA DIJELA ZA INJEKTIRANJE (mm)	1,212	INTERNA METODA		max. 1,5 mm
PROMJER ISPOD NAVOJA				
PROMJER ISPOD NAVOJA (mm)	25,57	INTERNA METODA	25,5 mm	± 0,15 mm
INTRIZIČNI VISKOZITET				
Intrizični viskozitet dl/g	0,708	INTERNA METODA		0,80 ± 0,02
SADRŽAJ ACETALDEHIDA				
SADRŽAJ ACETALDEHIDA U ppm	2,876	SMS 2791		max. 10 ppm
BOJA PREDOBLIKA - ODSTUPANJE OD STANDARDA				
dL	Da	Db	Ukupno odstupanje dE	CIELab METODA
0,92	-0,32	0,21	0,85	
Podrute, 7.11.2008			Izvještaj izradila: Tatjana Svrtan Bakić, dipl.ing.	

Također, mjerena je koncentracija acetaldehida, intrizična viskoznost, te odstupanje boje od norme. Sve te vrijednosti uspoređivane su s maksimalnim dopuštenim odstupanjem, te se donosio zaključak o kvaliteti predoblika.

Također je provedeno i ispitivanje koliko se PET reciklata smije miješati s izvornim čistim PET granulatom a da ne dođe do sniženja svojstava same PET boce izrađene od takve mješavine. To su strogo čuvani podaci, međutim uz količinu od 20 % reciklata u mješavini ne dolazi do sniženja optičkih, niti kemijskih svojstava PET boca (slika 6.12).



Slika 6.12. Prikaz PET boca s različitim postotkom reciklata u mješavini

6.6. Ispitivanje PET boca za pakiranje piva na našem tržištu

Na tržištu u Republici Hrvatskoj postoje jednoslojne i višeslojne pivske boce. U tablici 6.7 dan je popis proizvođača i sastav višeslojnih boca. Ti podaci ispitani su iz količine koja se trenutno nalazi na skladištu tvrtke *BBS d.o.o.* (otprilike 300 tona).

Tablica 6.7. Sastav pivskih boca

Ime proizvoda	Podrijetlo	Boja	Višeslojnost	Ako višeslojna, sastav
FRESS OŽUJSKO	HR	Zeleno	Ne	
PUB	HR	Smeđe	Ne	
AMBRASIUS	BIH	Smeđe	Ne	
ULTRA	CRNA GORA	Smeđe	Ne	
NIKŠIČKO PIVO	CRNA GORA	Smeđe	Ne	
BOŽIČNO OŽUJSKO	HR	Smeđe	Ne	
K PLUS	HR	Smeđe	Ne	
PRIMA	BIH	Smeđe	Ne	
WEIFERT	CRNA GORA	Smeđe	Ne	
DEEP	HR	Smeđe	Ne	
PAN	HR	Zeleno	Da	s PA slojem
OŽUJSKO	HR	Smeđe	Da	s PA slojem
MB PREMIUM	SRBIJA	Smeđe	Ne	
ULTRA PLUS	HR	Smeđe	Ne	
MB PILS	SRBIJA	Smeđe	Ne	
PRESIDENT	HR	Smeđe	Ne	
STARO ČEŠKO	HR	Smeđe	Ne	
OSJEČKO	HR	Smeđe	Ne	
ADRIJA	HR	Smeđe	Ne	
LOWENBRAU	HR	Smeđe	Ne	
ZLATOROG	SLOVENIJA	Zeleno	Da	s PA slojem
KARLOVAČKO	HR	Smeđe	Da	s PA slojem
JADRANSKO	HR	Smeđe	Da	s PA slojem
PREMIUM	NJEMAČKA	Smeđe	Ne	
ZLATOROG	SLOVENIJA	Smeđe	Da	s PA slojem
P SUPER	HR	Smeđe	Ne	
SARAJEVSKO	BIH	Smeđe	Ne	
OŽUJSKO	HR	Zeleno	Ne	

Sastav pivskih boca je: PET = 93,03% i PA = 2,97%.

Kao što se vidi iz tablice većina PET boca za pivo smeđe je boje, ali vrlo mali broj tih boca su višeslojne. Kod svih višeslojnih boca za barijerni materijal upotrebljen je poliamid. Kako u *BBS d.o.o.* ne postoji oprema za utvrđivanje prisutnosti apsorbira kisika, taj podatak nam ostaje nepoznat. Naime, moguće je da neke od jednoslojnih boca upravo imaju aktivni

barijerni sloj. Nadalje, nije poznato niti koji postupak povećanja barijernosti je upotrebljen prilikom izrade PET boca. Jedino poznati podatak je vezan uz postojanje poliamidnog sloja.

Tablica 6.8. Usporedbe nekih PET boca za pivo

VRSTA PIVA	VOLUMEN BOCE (L)	PROMJER BOCE (mm)	DULJINA BOCE (mm)	MASA PUNE BOCE (g)	MASA PRAZNE BOCE (g)	DEBLJINA STJENKE (mm)	VIŠESLOJNOST	BOJA BOCE	CIJENA (KN)	KVALITETA PIVA	ROK UPORABE
OŽUJSKO	1	80	297	1056,47	38,66	0,28	DA	ZELENA	11,97	4	26.1.2009.
KARLOVAČKO	1	82,3	300	1075,54	39,08	0,22	DA	ZELENA	11,97	5	17.1.2009.
PAN	1	84	291	1049,79	38,38	0,21	DA	ZELENA	11,49	3	28.3.2009.
MERCATOR	1	81,2	300	1058,53	42,53	0,24	DA	SMEĐA	9,98	3	22.4.2009.
LAŠKO	1	81,5	300	1063,37	42,5	0,31	DA	ZELENA	12,47	3	3.3.2009.

Za potrebe ispitivanja nabavljeno je 5 različitih vrsta piva u PET boci. Vrlo zanimljiv podatak u ovoj tablici je da su sve boce, osim jedne, zelene boje (za razliku od tablice 6.7). U tablici 6.8 uspoređene su neke dimenzijske vrijednosti PET boca za pivo, te je dana subjektivna ocjena vizualnog izgleda boce i kvalitete samog sadržaja boce. Rok uporabe naveden na boci daje informaciju o krajnjem roku uporabe, ali nažalost samo na boci jednog proizvođača naveden je datum punjenja piva u bocu. Pri ocjenjivanju kvalitete sadržaja uzet je u obzir sadržaj CO₂ u boci, te količina pjene u čaši (višu osjenu dobilo je pivo s više pjene).

Iz tablice 6.8 i slike 6.13 je vidljivo da su PET boce vrlo slične kako dimenzijski, tako i oblikom. Gotovo da se razlikuju samo po etiketama. Isto tako sve boce su višeslojne (slika 6.14). Za potrebe moga diplomskog rada najbolje bi bilo ispitati nepropusnost slojeva ovih PET boca. Međutim, kako sam već napomenuo u Republici Hrvatskoj nažalost ne postoji mogućnost takvog ispitivanja.



Slika 6.13. Neke vrste PET ambalaže za pivo na našem tržištu



Slika 6.14. Višeslojna PET boca PAN piva

Sva ova ispitivanja PET predoblika i boca od velike su važnosti za postupak recikliranja *od boce do boce*, te su osnova za optimizaciju postupka recikliranja PET-a. Vrlo je važno znati povezanost pojedinih podataka sa samim postupkom recikliranja da bi se moglo utjecati na kvalitetu PET reciklata.

7. ZAKLJUČAK

Kako je punjenje piva u PET boce relativno novo područje, još uvijek je u svom ubrzanom razvoju. Međutim, činjenica je da plastika pa tako i PET sve više zamjenjuju tradicionalne materijale za koje se ne tako davno mislilo da su nezamjenjivi. To je najviše došlo do izražaja u industriji ambalaže pića. Tako sve više proizvođača piva puni ovo tradicionalno piće u PET boce, koje su puno lakše i sigurnije od staklenih boca. Ove prednosti su najizraženije u pogledu mase, cijene koštanja izrade same ambalaže, te kemijske postojanosti PET-a. Može se očekivati da će s poboljšanjem barijernosti ovih boca rasti i mogućnosti uporabe. Najosjetljivije područje pri proizvodnji i uporabi plastičnih materijala jest mogućnost njegovog recikliranja, tj. ponovne uporabe recikliranog materijala. Upravo u tome području je velika prednost PET, jer je PET materijal koji se najlakše reciklira. Kako je danas ekološka svijest čovječanstva na vrlo visokoj razini, zadatak plastičarske industrije je da udovolji zahtjevima ekološki prihvatljivog proizvoda. S obzirom na to da se proboj plastike na tržište nije usporio, nameće se zaključak da su proizvođači uspjeli udovoljiti tim zahtjevima. Zbog toga je pojam „plastično doba“ potpuno opravdan, a u skoroj budućnosti će još više doći do izražaja nadmoćnost plastike nad ostalim materijalima.

8. LITERATURA

1. Čatić, I. : Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
2. Bellis, M. : The Hystory of Plastics, <http://inventors.about.com>, 14.10.2008.
3. Šercer, M. ; Rujnić-Sokele, M. : Trendovi razvoja plastične ambalaže, Ambalaža, 3(1998)/7
4. Hernandez, R.J. ; Selke, S.E.M. ; Cutter, J.D. : Plastic Packaging: properties, processing, applications and regulations, Haner Publishers, Munich, 2000.
5. Rujnić-Sokele, M. : Optimiranje procesa proizvodnje puhanih proizvoda od poli(etilen-tereftalata), Magistarski rad, Zagreb, 2002.
6. Janović, Z. : Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
7. McFarlane, F.E. : Thermoplastic polyesters, Handbook of Pastic Materials and technology, New York, 1990.
8. Kalambra; Anić-Vučinović, Hrvatsko geografsko društvo, Zagreb, 2005.
9. Tershansy, R. ; Cornell,D. : Polyethylene Terephtalate, Modern Plastic World Encyclopedia, 2001.
10. Everall, N. : Polymers: Improving Film and Fiber Production, Raman Review, 1999.
11. Gabriele Palzer : Establishment of a standard test procedure for PET bottle materials, Technischen Universitat Munchen, 2001.
12. <http://www.santecindia.com>, 18.10.2008.
13. <http://www.made-in-china.com>, 18.10.2008
14. <http://www.delvron.com>, 18.10.2008
15. <http://www.riken.go.jp>, 18.10.2008

16. Hall, C. :Polymer Materials, John Wiley & Sons, New York, 1989.
17. PET – ein Material mit vielen Gesichtern, <http://www.forum-pet.de>, 21.10.2008.
18. <http://www.petpla.net>, 21.10.2008.
19. Barić, G. : Proizvodnja preradba i potrošnja PET-a u Europi, Polimeri, 28(2007)4
20. N.N. : The Market for PET, 2007. European plastics industry report, Bristol, 2007.
21. Barić, G. : Proizvodnja i preradba plastike bilježi sve bolje rezultate, Polimeri 26(2005)1
22. Barić, G. :Proizvodnja i preradba polimera u svijetu, Sjevernoj Americi i Europi, Polimeri 28(2007)3
23. Plastic beer bottles, Materials world Vol 8, No.8, pp 14-17, August 2000., <http://www.azom.com>, 29.11.2008.
24. PET Barrier Tehnologies - poised for growth, PETplanet, No. 07+08/7, Vol. 8
25. Beer in PET bottles - alternative packaging, <http://www.packaging-gateway.com>, 29.11.2008.
26. Beer in PET, PETplanet insider, Vol. 7 No.03/06, <http://www.petpla.net>, 29.11.2008.
27. PET bottles, PETplanet insider, Vol. 7 No.04/06, <http://www.petpla.net>, 29.11.2008.
28. Degroote, L.: Active barrier extending the shelf life of PET, www.ensc-lille.fr/actu/pti/Douai2005_DEGROOTE.pdf, 10.04.2007.
29. Gas barrier technologies, Mitsubishi Gas Chemical CO.INC, <http://www.gasbarriertechnologies.com>, 29.11.2008.
30. <http://www.alibaba.com>, 30.11.2008.
31. Beer in PET - Labthink Instruments CO.LTD., <http://www.hbmedia.net>, 30.11.2008.
32. <http://www.uop.com>, 30.11.2008.

33. Compact bottle-to-bottle recycling line for filters and converters, PETplanet, No. 02/06, Vol. 7
34. <http://buy.ecplaza.net>, 30.11.2008.
35. Svrtan-Bakić, T. : *BBS d.o.o.* – prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Polimeri, 28(2007)4